ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

5

СЕНТЯБРЬ–ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1953

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук



НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ

(1861 — 1953)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА НИКОЛАЯ ДМИТРИЕВИЧА ЗЕЛИНСКОГО

31 июля 1953 г. на 93-м году жизни скончался выдающийся деятель химической науки академик Николай Дмитриевич Зелинский — старейший профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Герой Социалистического труда, трижды лауреат Сталинской премии, кавалер четырех орденов Ленина и двух орденов Трудового Красного Знамени. В лице Н. Д. Зелинского советская наука потеряла крупнейшего химика-органика, основоположника науки о гетерогенном органическом катализе и учения о химии нефти, создателя первого в мире универсального угольного противогаза, многогранного ученого, воспитателя и учителя нескольких поколений химиков.

Николай Дмитриевич — автор около 600 оригинальных научных трудов и изобретений в области органической, физической и неорганической химии, а также по химии нефти и искусственному жидкому топливу. Работы Николая Дмитриевича и его крупнейшей в СССР школы по синтезу углеводородов, органическому катализу, химии нефти и химии белковых тел занимали и продолжают занимать ведущее положение в мировой науке.

Н. Д. Зелинский родился 6 февраля (нового стиля) 1861 г. в г. Тирасполе б. Херсонской губернии (ныне Молдавская АССР). Лишившись в 2-летнем возрасте отца, а через полтора года после этого и матери, Николай Дмитриевич остался на воспитании своей бабушки, со стороны матери, М. П. Васильевой — женщины доброй, отзывчивой, культурной и по тому времени прогрессивной, нежную память о которой Н. Д. сохранил до последних дней своей жизни. Первоначальное образование Н. Д. получил под руководством своей бабушки, на средства которой он затем учился и закончил в 1880 г. Ришельевскую гимназию в Одессе. Еще будучи гимназистом, Н. Д. с увлечением слушал лекции в университете знаменитого физиолога И. М. Сеченова. По окончании гимназии Николай Дмитриевич поступил на естественно-историческое отделение физико-математического факультета Новороссийского (Одесского) университета, которое окончил в 1884 г. Первыми учителями Н. Д. по химии в университете были Е. Ф. Клименко, А. А. Вериго, В. М. Петриев и П. Г. Меликов (Меликишвили), под руководством которого студент Н. Д. Зелинский выполнил и опубликовал в 1884 г. в Журнале Русского физико-химического общества свою первую научную работу «О продукте присоединения метиламина к β-метилглицидной кислоте».

О своем первом учителе П. Г. Меликове Н. Д. Зелинский с большой теплотой писал в 1950 г.: «Всю свою жизнь я был неизменно благодарен своему учителю за то внимание и содействие, которое он оказывал мне в течение многих лет моей жизни». И далее: «Память об этом человеке, бывшим моим первым учителем, я храню, как лучшее воспоминание о студенческих годах, проведенных мною в Новороссийском университете».

В области биологии учителями Н. Д. Зелинского были выдающиеся

русские ученые А. О. Ковалевский (зоология), И. И. Мечников (эмбриология и эволюционное учение) и Л. С. Ценковский (ботаника).

Личное общение и дружба со своими выдающимися учителями, а позднее с корифеями русского прогрессивного естествознания — И. М. Сеченовым, К. А. Тимирязевым, П. Н. Лебедевым, Н. А. Умовым, А. Г. Столетовым — оказали исключительно благотворное влияние на формирование материалистического мировоззрения Н. Д. Зелинского — будущего ученого с широким диапазоном научных интересов, химика-естествоиспытателя, вошедшего в гениальный отряд создателей мировой химической науки.

Вскоре по окончании Новороссийского университета Н. Д. был командирован в качестве факультетского стипендиата в Германию, где совершенствовался у крупных химиков-органиков того времени И. Вислиценуса (Лейпциг) и проф. Виктора Майера (Геттинген), а затем, несколько позже, уже во время второй заграничной поездки, у знаменитого Вильгельма Оствальда — одного из основоположников, после Ломоносова, классической физической химии.

Творческая работа молодого Н. Д. Зелинского под руководством этих крупнейших ученых в значительной степени предопределила три важных направления его последующих исследований. Здесь Н. Д. были начаты весьма интересные в теоретическом отношении работы в области изучения химической природы и изомерии соединений тиофенового ряда и исследования стереоизомерии карбоновых кислот, давшие впоследствии ценный материал для его магистерской (1889 г.) и докторской (1891 г.) диссертаций. В лаборатории В. Оствальда Н. Д. положил начало своим оригинальным исследованиям в области физической химии и электрохимии, оказавшим серьезное влияние на его последующие классические исследования в области органической химии и гетерогенного катализа.

Заслуживает быть отмеченным, что во время пребывания в Геттигенской лаборатории Виктора Майера Н. Д. Зелинский — будущий создатель угольного противогаза,— выполняя синтез не известного в то время тетрагидротиофена (тиофана), впервые получил иприт (β, β′-дихлордиэтилсульфид); Н. Д., не подозревавший токсичности промежуточного продукта своего синтеза, оказался первой жертвой этого коварного отравляющего вещества и был вынужден провести целый семестр в госпитальных условиях для лечения последствий тяжелого поражения рук.

По возвращении в Одессу Н. Д. сразу же положил начало созданию своей научной школы вовлечением в круг научных исследований первых учеников и сотрудников, среди которых следует отметить А. А. Бычихина (позднее профессор Новороссийского университета), А. М. Безредку (впоследствии вице-директор Института Пастера в Париже), С. Г. Крапивина (позднее профессор II МГУ) и А. Г. Дорошевского (впоследствии приват-доцент I МГУ). Основное внимание Н. Д. Зелинского и его учеников в одесский период деятельности было сосредоточено на синтезе и исследовании явлений стереоизомерии многих ди- и тризамещенных янтарных, глутаровых, адипиновых и пимелиновых кислот, а также некоторых замещенных двухосновных оксикислот. Область стереохимии была в то время совершенно новым разделом органической химии, и Н. Д. Зелинский стал у нас в России одним из первых смелых последователей и проводников ее плодотворных идей. Работы Н. Д. по изомерии в тиофеновом ряду и стереоизомерии двухосновных алифатических кислот внесли существенный вклад в развитие теории химического строения А. М. Бутлерова — этой незыблемой материалистической основы органической химии.

При содействии Д. И. Менделеева летом 1893 г. Н. Д. Зелинский был приглашен на должность экстраординарного профессора Московского университета по кафедре аналитической и органической химии, и

с этого времени на протяжении почти шестидесяти лет Н. Д. до конца своих дней проводил исключительно плодотворную научную, педагогическую, общественную и научно-организационную работу в стенах университета, наряду с весьма большой творческой деятельностью в Академии наук СССР, действительным членом которой он был избран в 1929 г.

В Московском университете Н. Д. Зелинский постепенно переключил свое внимание на новую обширную и чрезвычайно важную область химии углеводородов алициклического ряда, или химии нафтенов. До этого в России в этом направлении велись замечательные исследования такими выдающимися химиками, как Ф. Р. Вреден, Ф. Ф. Бейльштейн, Д. И. Менделеев, В. В. Марковников. Однако Н. Д. и в данной области пролагал свои самостоятельные пути, перекинув мост от хорошо изученных им двухосновных карбоновых кислот алифатического ряда к алициклическим системам. Такой переход стал возможен благодаря коренному усовершенствованию Н. Д. Зелинским и дальнейшему самостоятельному развитию реакции И. Вислиценуса циклокетонизации двухосновных карбоновых кислот.

За период с 1894 по 1911 г. Н. Д. Зелинским совместно с учениками и сотрудниками было синтезировано и тщательно охарактеризовано более 40 углеводородов пента- и гексаметиленового рядов. Многие из них, так же как и синтезированные позднее, при последующих детальных исследованиях Н. Д. химической природы советских нефтей, послужили ценными эталонами для установления состава узких фракций бензинов. Следует отметить, что и на этом новом этапе работы стереохимической стороне исследования циклических углеводородов уделялось большое внимание.

К этому же первому периоду деятельности Н. Д. в Московском университете относятся: замечательные работы по пирогенетическому разложению нефти, начало классических исследований в области открытого им избирательного дегидрогенизационного катализа, разработка простого метода получения α-аминокислот и их эфиров, начало обширных исследований по каталитическому гидролизу белковых веществ и серия оригинальных работ в области физической химии.

Н. Д. Зелинский, высоко оценив оставшуюся незамеченной работу А. А. Летнего по пиролизу нефти, наиболее глубоко изучил реакцию термического разложения нефтяных погонов и своим непосредственным участием в проведении производственных испытаний оказал большую научную и практическую помощь развитию пиролизной промышленности в России. Еще в 1901 г. Н. Д. Зелинский поддержал инж. Никифорова в деле реализации его предложения по пиролизу нефти при повышенном давлении и, включившись в изучение термического распада нефти, разработал совместно с Никифоровым первый вариант современного термическоео крекинга нефтепродуктов.

Направление научно-исследовательских работ Н. Д. Зелинского в области гетерогенного органического катализа настолько обширно и результаты выполненных Н. Д. и его учениками работ в этой области настолько значительны и многогранны, что остается лишь ограничиться приведением небольшого числа наиболее ярких примеров, в которых творческий талант Н. Д. проявился с особой силой. Так, еще в 1905 г., совместно со студентом И. Паппе, Н. Д. Зелинский впервые осуществил реакцию контактно-каталитического расширения пентаметиленового цикла в шестичленный на примере превращения этилциклопентана в метилциклогексан и толуол под влиянием бромистого алюминия и брома. Позднее в лабораториях Н. Д. Зелинского в МГУ и в Академии наук СССР, на основе этого важного открытия, равновесная реакция расширения пятичленного цикла была существенно усовершенствована применением хлористого алюминия и нахождением оптимальных условий. Детальными исследованиями Н. Д. с учениками было установлено, что

ресурсы шестичленных цикланов, содержащихся в нефтяных погонах, при помощи этой реакции можно повысить на 15—25%.

В 1911 г. Н. Д. Зелинским была открыта ныне широко известная реакция избирательного каталитического дегидрирования шестичленных цикланов и их функциональных производных под влиянием палладиевой и платиновой черни при 300°. Эта замечательная реакция получила дальнейшее освещение в последующих исследованиях Н. Д. с его многочисленными учениками и сотрудниками. В совместных работах с Г. С. Павловым и А. А. Баландиным была изучена кинетика дегидрогенизационного катализа, получившая детальное развитие в более поздних исследованиях А. А. Баландина совместно с А. М. Рубинштейном, Н. И. Шуйкиным и Ю. К. Юрьевым. На основе главным образом этого обширного материала А. А. Баландиным была создана известная мультиплетная теория дегидрогенизационного катализа.

К тому же 1911 г. относится открытие Н. Д. Зелинским совместно с Н. Л. Глинкой весьма интересной реакции перераспределения водорода в шестичленных цикленах и циклодиенах под каталитическим воздействием мелкодисперсных палладия и платины с образованием соответствующих цикланов и ароматических углеводородов. Эта реакция перехода от лабильных форм к стабильным необратима, поэтому открытое им явление Н. Д. назвал необратимым катализом. Позднее эти работы были продолжены Н. Д. совместно с Б. А. Казанским и Р. Я. Левиной, развившей необратимый катализ углеводородов в крупное самостоятельное направление.

В этот период наблюдается и дальнейший рост школы Н. Д. Зелинского, всегда проявлявшего исключительную заботу о росте и воспитании научных кадров. Имена многих талантливых учеников Н. Д. говорят сами за себя, это виднейшие химики: А. Н. Реформатский, В. В. Рудевич, Н. А. Шилов, Л. А. Чугаев, А. Г. Генерозов, С. Н. Наумов, Н. А. Розанов, И. А. Целиков, Д. К. Александров, И. Ф. Гутт, С. С. Наметкин, А. Е. Мозер, П. П. Лебедев, В. В. Челинцев, Е. С. Пржевальский, А. В. Раковский, А. Н. Лебедев, Г. Л. Стадников, Н. А. Изгарышев, Н. А. Шлезингер, А. Горский, И. В. Куликов, А. И. Анненков, А. Е. Успенский, В. П. Кравец, Б. М. Беркенгейм, В. В. Лонгинов, Н. Л. Глинка, Н. И. Червяков. Многие из них занимали и продолжают занимать виднейшее положение в высшей школе и в свою очередь создали свои оригинальные направления в науке и целые школы талантливых учеников. Такие ученики Н. Д., как Л. А. Чугаев и Н. А. Шилов,— впоследствии выдающиеся ученые и деятели высшей школы,— наряду с научно-исследовательской работой талантливо выполняли на протяжении ряда лет обязанности лекционных ассистентов своего учителя.

В 1911 г. в связи с усилением репрессий царского правительства против прогрессивных деятелей высшей школы и передового студенчества Н. Д. Зелинский принял решение покинуть Московский университет. Распоряжением одного из самых реакционных сатрапов императорского правительства — министра просвещения Л. А. Кассо — был уволен в полном составе президиум Совета Московского университета, состоявший из прогрессивных профессоров А. А. Мануйлова, М. А. Мензбира и П. А. Минакова. В знак протеста Н. Д., вместе с большой группой профессоров и преподавателей, подал в отставку и переселился в Петербург, где занял место директора Центральной лаборатории Министерства финансов и возглавил кафедру товароведения на Экономическом факультете Политехнического института.

В Петербурге Н. Д. Зелинский, несмотря на тяжелые переживания в связи с оставлением крупнейшей кафедры старейшего в России университета и разлукой с большим коллективом воспитанных им учеников, возобновил с прежней энергией и настойчивостью научные исследования. К этому времени относятся обширные и оригинальные исследования его

с В. С. Садиковым по автоклавному гидролизу белковых тел, начало работ по конденсации ацетилена в бензол и его гомологи на активном угле и в особенности его незабываемые работы по изучению свойств активированного угля и применению его в качестве универсального средства борьбы против отравляющих веществ. Здесь же необходимо отметить замечательные работы Н. Д. Зелинского по крекингу углеводородов нефти на естественных (алюмосиликатных) и синтетических окисных катализаторах, опередившие тем самым изобретение Гудри более чем на 20 лет. Н. Д. Зелинский еще в 1915 г., на основании своих лабораторных и полузаводских опытов, впервые в истории науки о нефти указал на эффективные свойства алюмосиликатных и окисных катализаторов при крекинге углеводородов.

В годы первой мировой войны Н. Д. расширил свои исследования в области каталитического крекинга и пиролиза нефтяных погонов и содействовал созданию отечественной толуоловой промышленности. На основе своих теоретических представлений и экспериментальных исследований Н. Д. Зелинский, движимый чувствами глубокого патриотизма и любви к Родине, в разгар первой мировой войны, создал первый в мире универсальный угольный противогаз, спасший жизнь на поле брани сотням тысяч русских воинов.

Как только весной 1915 г. пришло известие о коварном применении кайзеровской немецкой армией отравляющих газов против французской, а затем и русской армии, Н. Д. на время оставил все другие свои работы и с присущей ему энергией и страстностью принялся за разработку надежного средства защиты. Идея применения активированного угля для поглощения отравляющих веществ (хлор, фосген, иприт и др.) возникла как следствие его глубоких экспериментальных исследований по адсорбции газов и паров высокопористыми телами.

После всесторонних испытаний на себе лично, при участии своего верного помощника-лаборанта С. С. Степанова (работавшего с ним рука об руку затем в общей сложности 50 лет), после неизбежных в то время проволочек в ведомстве принца Ольденбургского, противогаз Зелинского с резиновой маской инженера Куманта, блестяще выдержав апробацию в ставке верховного командования, в феврале 1916 г. был принят на вооружение русской армии.

В работе по созданию противогаза ценную помощь, кроме лаборанта С. С. Степанова и инж. Куманта, Н. Д. Зелинскому оказал его сотрудник проф. В. С. Садиков. С заслуженной гордостью, касаясь темы о противогазе, Н. Д. заявлял: «Я изобрел его не для нападения, а для защиты молодых жизней от страданий и смерти».

В 1917 г., вскоре после свержения самодержавия, Н. Д. получил возможность возвратиться на свою кафедру в родной Московский университет. После победы Великой Октябрьской социалистической революции начался второй московский период научно-педагогической и общественной деятельности Н. Д. Зелинского, продолжавшийся до конца его долгой, содержательной и достойной подражания жизни. Этот блестящий период, охватывающий более трети века, является в деятельности Н. Д. самым плодотворным, самым насыщенным наиболее яркими работами, которые нет никакой возможности осветить в кратком мемориальном очерке.

Коммунистическая партия Советского Союза и советское правительство во главе с корифеями науки — Лениным и Сталиным — создали все необходимые условия для расцвета подлинной науки, окружив научных деятелей исключительным вниманием. И вот в этих условиях замечательный талант Н. Д. Зелинского проявился в полной силе, в унисон многогранным проявлениям величественных творческих сил высокоодаренного русского народа, направленных на построение светлого будущего для всего человечества.

Возобновив с особым подъемом научно-педагогическую работу в МГУ, Н. Д. Зелинский не прерывал ее даже в самые трудные моменты гражданской войны и англо-американской интервенции. Вместе с ним в холодных полуосвещенных лабораториях самоотверженно трудились неизменный его лаборант С. С. Степанов и первые ученики начала второго московского периода его деятельности — Б. А. Казанский и Б. В. Максоров, а затем вскоре и новая группа воспитанников обновленного Московского государственного университета в лице А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова, М. И. Ушакова, Г. С. Павлова и многих других.

После того как интервенты захватили кавказские нефтяные месторождения и советская авиация была лишена источников моторного топлива, Н. Д., на основе выполненных им работ по крекингу углеводородов с хлористым алюминием, предложил и быстро реализовал на практике новый способ получения бензина на базе оказавшихся тогда в центральных районах крупных запасов мазута и солярового масла. Этот метод производства авиатоплива оказал весьма ценную услугу молодой героической Красной Армии. Вновь Н. Д. проявил себя горячим патриотом, теперь уже социалистической, Родины. Вскоре после этого своими работами по пиролитическому получению бензола из нефти Н. Д. внес еще один ценный вклад в развитие нарождавшейся в то время у нас анилинокрасочной промышленности.

Естественно, что в первую очередь Н. Д. Зелинский сразу же возобновил свои многолетние исследования в области контактно-каталитических превращений углеводородов и по химии нефти, развивая их в тесном взаимодействии с дальнейшими работами по синтезу более сложных цикланов. Наряду с трудно доступными моноциклическими углеводородами Н. Д. синтезировал и тщательно охарактеризовал много интересных по своему строению и свойствам би- и трициклических, а также конденсированных систем.

Живейшее внимание Н. Д. Зелинский продолжал уделять синтезу и изучению контактно-каталитических превращений мало известных углеводородов спиранового строения, весьма интересных в стереохимическом отношении. Совместно с Н. И. Шуйкиным и Н. В. Елагиной Н. Д. Зелинский синтезирует ряд спирацикланов и подробно изучает их свойства и превращения в различных условиях. Вместе с А. Е. Успенским, К. А. Кочешковым, М. И. Ушаковым, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ Н. Д. синтезирует трудно конструируемые бициклические системы с мостиком внутри цикла.

Настойчиво, с исключительной широтой, Н. Д. Зелинский, при участии многих учеников и сотрудников, всесторонне исследовал химическую природу и состав бензиновых погонов нефтей почти всех важнейших нефтяных месторождений СССР и в первую очередь кавказских. Подробно и тщательно Н. Д. изучил разнообразные контактно-каталитические превращения циклических углеводородов, входящих в состав бензиново-лигроиновых фракций, разработал оригинальные пути рациональной каталитической переработки нефти и дал новый большой материал для подтверждения теории органического происхождения нефти.

В работах по каталитическому дегидрированию бензиновых фракций Н. Д. Зелинский совместно с Н. И. Шуйкиным еще в 1932 г. сделал весьма важное наблюдение об образовании ароматических углеводородов в присутствии никель-глиноземного катализатора при температурах несколько выше 300°, не только в результате гладкой дегидрогенизации шестичленных цикланов, но и за счет углеводородов других классов. Вместе с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ в 1934 г. Н. Д. Зелинский открыл весьма интересную реакцию размыкания пятичленного цикла водородом на платинированном угле при 300—310°, т. е. гидрогенолиз практически не напряженный пятичленной алициклической системы.

В том же году Н. Д. Зелинский совместно с Н. И. Шуйкиным впервые

экспериментально доказал существование свободных метиленных радикалов в условиях метанного расщепления циклогексана в контакте с никель-глиноземным катализатором при 330—350°. Таким образом, было показано, что свободные радикалы могут возникать при распаде органического вещества, под влиянием контакта с высокоактивным катализатором, уже при таких сравнительно низких температурах, как 330—350°.

Совместно с коллективом своих учеников и сотрудников Н. Д. Зелинский разработал и внедрил в промышленную практику нефтяной промышленности оригинальный метод получения толуола из нефти и высококачественного авиатоплива на основе дальнейшего усовершенствования открытого им дегидрогенизационного катализа. При разработке этого нового отечественного процесса были существенно дополнены научные основы теории и практики применения высокоактивных и устойчивых металлических катализаторов платиновой группы. Все, что в последние годы широко используется и шумно рекламируется в США под названием платформинг-процесса, как выдающееся достижение американских ученых В. Гензеля и др., имеет свое начало и завершение в традиционных работах Н. Д. Зелинского и его школы.

Уже за несколько лет до первых американских «сенсационных» публикаций в 1949 г. этот процесс под именем «ГРБ» (глубокое реформирование бензинов) с использованием низкопроцентных платино-глиноземных и платино-алюмосиликатных, а также окисных катализаторов, содержащих палладий и никель, был разработан учениками Н. Д. Зелинского в Институте органической химии Академии наук СССР.

Придавая большое значение использованию химиком-исследователем современных физических методов, Н. Д. Зелинский совместно с академиками Б. А. Казанским и Г. С. Ландсбергом привлек для детального исследования бензинов отечественный метод комбинационного рассеяния света, давший, в сочетании с дегидрогенизационным катализом, хроматографической адсорбцией и четкой ректификацией, очень ценные научные и практические результаты в количественном анализе углеводородных смесей.

Нельзя не отметить ряд превосходных исследований Н. Д. Зелинского в области гидрогенизационного катализа; им разработаны способы гидрирования в паровой фазе под обыкновенным давлением не только этиленных связей, но и более стойких связей бензольного, пиридинового и пиррольного ядер в присутствии мелкодисперсных палладия и платины, отложенных на активном угле или асбесте, чем доказана несостоятельность утверждения П. Сабатье о том, что платина и палладий мало подходят для гидрогенизации в проточной системе. Н. Д. Зелинским был найден еще один катализатор платиновой группы с поразительной гидрирующей способностью — осмий; он впервые осуществил при помощи мелко дисперсного осмия деликатную реакцию гладкого гидрирования фуранового ядра, прогидрировав в паровой фазе α-метилфуран (сильван) в α-метилтетрагидрофуран. Эта реакция послужила отправным пунктом для разработки доступного метода синтеза многочисленных γ-окисей.

Выдающийся принципиальный интерес представляют фундаментальные исследования Н. Д. Зелинского и его учеников в химии белковых веществ и служащих для их построения аминокислот. Еще первая студенческая работа Н. Д. имела непосредственное отношение именно к этой области.

В этих исследованиях Н. Д. Зелинским разработан новый, упрощенный метод синтеза α-аминокислот действием водного раствора хлористого аммония и цианистого калия на альдегиды и кетоны. Этим циангидриновым методом был получен также целый ряд сложных оксиаминокислот, роль которых в построении молекул белка всегда привлекала пристальное внимание Н. Д. Предложенный им циангидриновый метод является

классическим для синтеза α-аминокислот и вошел в этой форме во все учебники и руководства мира.

Проблема строения белка уже более столетия привлекает напряженное внимание человечества. Замечательными исследованиями в этой области Н. Д. Зелинский, совместно с большим талантливым коллективом учеников и сотрудников, среди которых следует назвать в первую очередь В. С. Садикова, Н. И. Гаврилова, Н. А. Шлезингера, Е. Ф. Деньгина, И. В. Куликова, А. И. Анненкова, А. Б. Силаева, М. А. Прокофьева М. М. Ботвинник, внес исключительно ценный вклад в изучение строения белковых веществ. Н. Д. впервые подошел к этой области с критериями и приемами новых методов синтеза и катализа и своими работами произвел в ней настоящий переворот. Применением предложенного им оригинального метода автоклавного гидролиза к изучению белковых молекул Н. Д. Зелинский установил, что в большинстве случаев первыми, преформированными продуктами гидролиза белка под каталитическим влиянием разбавленных кислот и щелочей являются гетероциклические соединения — дикетопиперазины.

Основываясь на своих многолетних исследованиях по автоклавному гидролизу, начатых еще в Петербурге в 1912 г., Н. Д. Зелинский совместно с В. С. Садиковым создал теорию циклического строения белковых молекул. В последующих работах с Н. И. Гавриловым и другими учениками он объединил свою дикетопиперазиновую теорию с полипептидной теорией Э. Фишера и разрешил таким образом один из труднейших вопросов основной микроструктуры белка.

Научно-исследовательская деятельность Н. Д. Зелинского — яркий пример новаторства в науке; ему в высшей степени было свойственно то чувство нового, которое является мощным двигателем прогресса. Предвидя большое значение, радиоактивных излучений для научного исследования и использования их в практических целях крупнейшего государственного значения, Н. Д. еще в 1922 г. изучал действие лучей радия на циклогексен. Результаты этой работы Н. Д. Зелинским были сообщены третьему Менделеевскому съезду по чистой и прикладной химии в докладе «О разложении углеводородов энергией лучей радия».

В СССР Н. Д. Зелинский был пионером в области изучения разнообразных реакций при сверхвысоких давлениях (т. е. при давлениях выше 1000—2000 атм). В 1939 г. в Институте органической химии АН СССР Н. Д., совместно с Л. Ф. Верещагиным, создал Лабораторию сверхвысоких давлений, которая в настоящее время успешно изучает превращения разнообразных органических веществ в широком диапазоне давлений от 3000 до 50000 атм.

В сжатом мемориальном очерке невозможно, хотя бы схематически, осветить результаты обширных и важных исследований Н. Д. Зелинского. Следовало бы остановиться на оригинальных работах Н. Д. по происхождению нефти, на замечательных исследованиях, совместно с Я. Т. Эйдусом, по каталитическому синтезу искусственного жидкого топлива на базе окиси углерода и водорода, на многообещающих работах по контактному уплотнению ацетилена в ароматические углеводороды, на весьма интересных и почему-то мало популярных работах по синтезу и изучению химической природы нафтеновых кислот. Надо было бы описать многолетние исследования Н. Д. по разработке условий синтеза кетонов гекса- и пентаметиленового рядов (реакции, имеющей формальную аналогию с реакцией Фриделя-Крафтса в ароматическом ряду), выполненной им совместно с Е. С. Пржевальским, С. С. Наметкиным, И. Ф. Гуттом, Б. М. Беркенгеймом и в особенности с Е. М. Тарасовой. Необходимо было бы описать исследования Н. Д. Зелинского по каталитическому синтезу хлоропрена, работы по контактно-каталитическому обессериванию нефтяных и сланцевых погонов, по изучению химической природы погонов сапропелитового дегтя, по депарафинизации нефти, по бензинизации

нефти, разработку интересных синтезов диметилиндиго, фенола из хлорбензола, ацетона из ацетилена, метода получения фталевого ангидрида каталитическим окислением нафталина.

Важно было бы отметить и исследования Н. Д. Зелинского по химии гормонов группы андростерона (совместно с М. И. Ушаковым), замечательные синтезы разветвленных карбоновых кислот жирно-алициклического ряда, обладающих противотуберкулезным бактериостатическим действием (совместно с Л. С. Бондарь), новый метод определения жира в организме животных.

Невозможно не остановиться на исследованиях Н. Д. Зелинского в области биохимии, на его замечательной работе по выяснению причин сероводородного брожения в глубинных зонах Черного моря, связанной с его руководящим участием в экспедиции 1891 г. на канонерской лодке «Запорожец», на интересной работе по металлизированию организмов, на исследованиях химической природы организатора, вызывающего рост вторичных конечностей у аксолотля, и других весьма интересных работах в этой увлекательной области.

Перечень выдающихся работ Н. Д. Зелинского можно было бы без особого труда продолжить.

Весь грандиозный вклад в науку, весь свой научный подвиг Н. Д. Зелинский совершил в тесном общении и творческом сотрудничестве со своими многочисленными учениками и сотрудниками, которых он заботливо воспитывал в духе лучших традиций передовой русской науки.

В процессе целеустремленной научно-исследовательской работы Н. Д. Зелинский создал самую крупную в нашей стране школу химиков-органиков.

До самых последних дней жизни Н. Д. Зелинского с ним были тесно связаны его ученики — академики А. Н. Несмеянов, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, член-корр. К. А. Кочешков, доктора химических наук Ю. А. Арбузов, П. П. Борисов, Б. М. Беркенгейм, Н. И. Гаврилов, Г. Д. Гальперн, Я. И. Денисенко, К. П. Лавровский, Р. Я. Левина, Ю. Г. Мамедалиев, С. С. Новиков, Г. С. Павлов, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, М. Б. Турова-Поляк, Н. И. Шуйкин, Я. Т. Эйдус, Ю. К. Юрьев, д-р физико-математических наук Л. Ф. Верещагин, кандидаты химических наук Л. С. Бондарь, М. М. Ботвинник, Г. Р. Гасан-Задэ, Н. В. Елагина, П. Г. Иванов, Е. И. Марголис, Г. М. Марукян, Д. А. Морозова, И. А. Мусаев, Н. А. Поддубная, М. А. Прокофьев, С. Е. Раик, А. Б. Силаев, Е. М. Тарасова, А. Н. Титова, И. Н. Тиц-Скворцова, С. И. Хромов, Е. П. Ципцевич, Е. М. Шанхазарова, М. В. Юшкевич-Гавердовская, М. С. Эвентова и многие другие. Перечень учеников и сотрудников Н. Д. Зелинского, с которыми он опубликовал научные работы, насчитывает свыше 150 человек.

Помимо учеников и сотрудников Н. Д. всегда имел много друзей и почитателей среди выдающихся деятелей науки и искусства.

Н. Д. Зелинский всегда был убежденным сторонником хорошо слаженной коллективной научной работы. Еще в 1922 г. в заключительной речи при закрытии III Менделеевского съезда он говорил: «Наиболее важные и основные вопросы наших представлений о природе требуют совместного разрешения; тут необходимо участие математика, механика физика, химика, биолога, бактериолога, медика, минералога, геолога и даже астронома, ибо микрокосм химических молекул и строение атомов не могут не отражать в себе элементов строения мироздания».

Трудно найти в Советской стране высшее химическое учебное заведение, научно-исследовательский институт или крупный химический завод где бы не работали ученики академика Зелинского или ученики его сотрудников и учеников.

Как истинный патриот своего великого Отечества Н. Д. Зелинский непрерывно вел большую и ответственную общественную работу. Без

преувеличения можно сказать, что в рядах старейшего поколения ученых Н. Д. был одним из самых выдающихся общественных деятелей, носителем лучших традиций нашей передовой русской интеллигенции.

Еще в условиях реакционной политики царского режима Н. Д. Зелинский выступал как прогрессивный деятель высшей школы. Будучи поборником высшего женского образования, он в конце 90-х годов прошлого столетия организовал на открывшихся в Москве Высших женских курсах кафедру органической химии и был первым ее руководителем. Н. Д. являлся активным участником организации Народного университета имени Шанявского в Москве.

С 1893 г. Н. Д. Зелинский принимал деятельное участие в работе старейшего в стране Московского общества испытателей природы, в котором с 1935 г. и до конца своих дней был президентом. В 1921 г. Н. Д. был удостоен звания почетного члена этого общества.

Начиная с 90-х годов прошлого века, Николай Дмитриевич активно участвовал в деятельности Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова и особенно Русского физико-химического общества. С 1934 г. до своей кончины он вел руководящую работу во Всесоюзном химическом обществе имени Д. И. Менделеева, являющемся преемником Русского физико-химического общества. И здесь Н. Д. по праву заслужил звание почетного члена Общества.

Даже в преклонном возрасте Н. Д. не прекращал научно-педагогической и общественной деятельности. Горячий патриот нашей великой Родины, он живо и непосредственно откликался на все общественно-политические события нашего времени, активно участвуя в борьбе прогрессивного человечества за мир. Еще в августе 1950 г. в Журнале «Техника молодежи» он писал: «Я хочу присоединить свой голос к сотням миллионов голосов честных людей нашей планеты, понявших, что просто желать мира мало, что необходимо деятельно и страстно бороться за мир и спокойствие на земле». И далее: «Мы, ученые не можем оставаться в стороне и безучастно наблюдать, как варвары XX века готовятся зажечь новый всемирный пожар, засыпать города атомными и другими бомбами, дабы достигнуть своей безумной, фантастической цели мирового господства».

Н. Д. Зелинский представлял собою образец человека и гражданина, показавшего пример высшей, подлинно социалистической производительности труда, достойной всемерного подражания. Всю свою долгую жизнь он уверенно шел к вершинам любимой науки и отдал ее до конца служению своему великому народу и общечеловеческому делу построения коммунистического общества.

Вместе с химической общественностью нашей цветущей Родины с чувством глубочайшего почтения мы склоняемся пред светлой памятью выдающегося советского деятеля химической науки академика Николая Дмитриевича Зелинского.

А. Н. Несмеянов
А. В. Топчиев
Б. А. Казанский
Н. И. Шуйкин

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

А. М. БУТЛЕРОВ

(К 125 летию со дня рождения)

6 сентября 1953 г. исполнилось 125 лет со дня рождения великого русского химика Александра Михайловича Бутлерова — одного из основоположников современной органической химии, творца теории химического строения органических соединений, которая в течение уже свыше 90 лет служила и служит основой для всех теоретических и экспериментальных исследований в области органической химии.

А. М. Бутлеров родился 25 августа (6 сентября н. ст.). 1828 г. в гор. Чистополе б. Казанской губернии и провел детство в имении своего отца. В 1844 г. он окончил 1-ю Казанскую гимназию и тогда же начал слушать лекции по естественному разряду физико-математического отделения философского факультета Казанского университета. В число студентов Университета он был принят только в следующем году, когда ему исполнилось 17 лет. В университете А. М. Бутлеров широко интересовался естественными науками — биологией и химией. Интерес к биологии нашел свое выражение в кандидатской диссертации А. М. Бутлерова, которая была написана на тему «Дневные бабочки Волго-уральской фауны»; интерес к химии проявился еще в студенческие годы в работах в химической лаборатории под руководством профессоров Н. Н. Зинина и К. К. Клауса. По окончании университета А. М. Бутлеров читал по поручению Совета университета курсы химии, физики и физической географии студентам разных факультетов.

В 1851 г. А. М. Бутлеров защитил магистерскую диссертацию на тему «Об окислении органических соединений», а в 1854 г.— докторскую под названием «Об эфирных маслах». 25 сентября он был избран в Совете экстраординарным профессором по кафедре химии, и с этого момента его научная и педагогическая деятельность была связана с Казанским университетом вплоть до 1869 г., когда он переехал в Петербург.

Диссертации А. М. Бутлерова носят обзорно-компилятивный характер и не были им опубликованы. Первые экспериментальные работы его, не объединенные общей идеей, появились в печати в 1852—1857 гг.; впервые на теоретическую тему А. М. Бутлеров выступил во время своего пребывания в Париже в 1858 г., сделав на заседании Парижского химического общества оставшийся неопубликованным доклад о конституции веществ. Содержание этого доклада нашло себе частичное отражение в его статье «Замечания по поводу новой химической теории А. С. Купера». В ней он развивает идеи об углеродных («механических») типах или «типах молекулярной структуры» и указывает, что «настало время идти дальше Жерара».

Во время своего пребывания за границей в 1857—1858 гг. А. М. Бутлеров начал цикл работ по производным метилена, продолжавшийся и далее в течение ряда лет в Казани и Петербурге. А. М. Бутлеровым был получен иодистый метилен (а впоследствии — бромистый и хлористый), из него — диацетат метиленгликоля, при омылении не давший самого метиленгликоля. Попытка получить его оксалат привела к выделению полимера формальдегида, названного А. М. Бутлеровым «диоксиметиленом». Из последнего при действии аммиака был получен впервые гекса-

метилентетрамин — уротропин, а при действии известковой воды - сахаристое вещество «метиленитан». Так впервые был осуществлен л бораторный синтез углевода. Попытки выделить метилен в свободно состоянии, предпринимавшиеся в этом цикле работ, не привели к пол жительному результату; при этом всегда образовывался этилен и е гомологи.

В 1858 г. А. М. Бутлеров был избран ординарным профессором К занского университета, а в начале 1860 г. назначен его ректором. В т чение трех лет он находился на этом посту, и ему с трудом удалось осв бодиться от тяготивших его административных обязанностей.

В 1861 г. А. М. отправился во вторую заграничную командировку на 36-м съезде немецких врачей и естествоиспытателей сделал докл «О химическом строении веществ», в котором высказал основные пол жения теории строения.

В 50-х и начале 60-х годов прошлого столетия химия, по выражени А. М. Бутлерова, находилась «в неловком положении», так как существ вавшие в то время химические теории не могли удовлетворительно исто ковать и объединить громадное количество накопившихся фактов. Теори типов Жерара перестала удовлетворять химиков, так как она не могл объяснить большое число реакций присоединения, ставших известным к тому времени, и допускала для одного и того же соединения больш число рациональных формул, указывающих направления, по которы вещество должно распадаться, вступая в различные реакции двойно обмена. Вместе с тем большинство химиков признавало понятие о «ко ституции» химических соединений, которое понималось ими вслед за Ж раром как «истинное расположение атомов в молекуле». Для определ ния же «истинного», т. е. пространственного, расположения атом химия в то время не обладала нужными средствами исследования, и п тому такая задача многими считалась принципиально неразрешимо Отсюда появилось сомнение в возможности создания прочных теорет ческих взглядов в химии, склонность к агностицизму и возврат к эмп рическим формулам. Кекуле в первом томе своего учебника писал, что настоящей теории в химии не может быть и речи. Все так называемые те ретические соображения являются соображениями, основанными вероятности и целесообразности». В 1861 г. он заявил, что будет польз ваться лишь эмпирическими формулами в органической химии, отказ ваясь от применения типических.

А. М. Бутлеров в своем докладе сначала подверг критике типич ские воззрения, а затем высказался в пользу того положения, что ато ность (валентность), которая составляет определенное и неизменное сво ство элементов, может служить основанием для создания общей химич ской теории. Для того чтобы при этом избежать излишних гипотетич ских представлений, он предложил оставить в стороне гипотетическ (в то время) «физические» атомы («последние неделимые частички эл ментов») и оперировать с химическими атомами, под которыми понимал наименьшее количество элемента, способное входить в соста молекулы сложного вещества. Противопоставляя механическому разм щению атомов в молекуле понятие о химическом строении, А. М. Бутл ров следующим образом определил его в своем докладе. «Исходя от мы ли, что каждый химический атом, входящий в состав тела, пр нимает участие в образовании этого последнего и действует здесь опр деленным количеством принадлежащей ему химической силы (сро ства), я называю химическим строением распределение действи этой силы, вследствие которого химические атомы, посредственно ил непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическу частицу.

Известное правило, гласящее, что натура сложной частицы опред ляется натурой, количеством и расположением элемен

арных составных частей, я считал бы возможным покаместь изменить следующим образом: химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Позднее А. М. Бутлеров, говоря о химическом строении, выражался более кратко и определенно, понимая под ним «распределение химической связи, существующей между атомами в частице».

Таким образом, в основных положениях бутлеровского доклада были объединены понятия об атомности (валентности) элементов, связи между их атомами в сложной молекуле и зависимости свойств сложного вещества от его химического строения. Это дало возможность поставить химическую теорию на вполне реальную почву и связать ее непосредственно с химическим опытом. Действительно, если свойства сложного вещества определяются его строением, то по его химическим превращениям можно судить о строении, а зная последнее, можно предвидеть свойства вещества. В своем докладе А. М. Бутлеров указывает, что для определения химического строения можно пользоваться всеми типами реакций (соединения, разложения и двойного обмена) и выдвигает ряд эмпирически найденных правил, которые могут быть использованы для той же цели. Не касаясь конкретного вида формул строения, являющихся внешним его выражением, А. М. Бутлеров высказал положение, что для каждого вещества возможна лишь одна формула строения и что в будущем, когда станут известны законы зависимости свойств от строения, такая формула будет выражать для данного вещества все его свойства. В своем докладе А. М. Бутлеров впервые поставил также вопрос о взаимном влиянии атомов в молекуле, непосредственно друг с другом не соединенных, указав, что развиваемые им воззрения помогут в будущем на него ответить.

Выполненные в последующие годы работы А. М. Бутлерова имели своей целью развитие и уточнение основных положений теории химического строения. Так, в них обсуждаются вопросы о различной природе единиц сродства у атомов углерода, азота и серы, причем в конечном итоге А. М. Бутлеров приходит к выводу о неправильности гипотезы различия единиц сродства. Далее он изучает взаимодействие фосгена с диметилцинком, рассчитывая провести прямой синтез хлористого ацетила или ацетона, как это предсказывает теория химического строения; кроме веществ, содержащих ацетильную группу, главным продуктом этой реакции оказалось кристаллическое соединение алкогольной природы, как позднее было доказано,— триметилкарбинол.

Чрезвычайно важной для развития теории химического строения является фундаментальная работа А. М. Бутлерова «О различных объяснениях некоторых случаев изомерии». В ней он с чрезвычайной ясностью и убедительностью показывает, что явление изомерии органических соединений объясняется их различным строением при одинаковом составе и величине молекулы; различие в свойствах объясняется поэтому различным взаимным влиянием атомов в молекуле, это подтверждается многочисленными примерами.

К этой работе примыкает другая большая теоретическая статья «О систематическом применении принципа атомности к предсказанию случаев изомерии и метамерии», где показывается, что с точки зрения теории строения вывод изомеров является чисто схематической задачей, и предсказывается изомерия предельных углеводородов, в частности существование изобутана.

К этому же времени (1864) относится работа А. М. Бутлерова над созданием руководства по органической химии на основах теории строения. В 1864—1866 гг. в Казани вышло первое издание «Введения к полному изучению органической химии», в котором была дана новая систематика органических соединений, широко проведено обсуждение всего фактического материала в освещении теории химического строения, и

развиты ее основные положения, в частности, мысль о взаимном влиянии атомов в молекуле. В 1867—1868 гг. «Введение» было издано в немецком переводе, и это издание сильно способствовало распространению идей теории химического строения за пределами России.

Одновременно продолжались и экспериментальные работы А. М. Бутлерова. Ряд исследований был посвящен триметилкарбинолу и третичным спиртам вообще. Триметилкарбинол был получен им при взаимодействии хлористого ацетила с диметилцинком; были окончательно установлены его свойства и синтезированы различные производные, как, например, уксусный эфир и иодистый третичный бутил; были получены изобутан и изобутилен, причем особенно важен был синтез первого углеводорода, так как этим подтвердилось предсказание А. М. Бутлеровым существования изомерии среди предельных углеводородов, и самый характер этой изомерии был объяснен с точки зрения теории строения; для изобутилена впервые наблюдалась реакция полимеризации. К этому же времени (1867) относится работа по синтезу алкоголей из иодгидрина этиленгликоля и цинкалкилов; неожиданное образование вторичных спиртов вместо первичных, как предсказывала теория строения, привело А. М. Бутлерова к заключению о том, что во время этой реакции происходит внутримолекулярная перегруппировка, также объяснимая с точки зрения теории строения.

Большое число новых экспериментальных фактов, установленных как А. М. Бутлеровым, так и другими химиками не только в России, но и за границей, укрепило основные положения теории химического строения и способствовало все более широкому ее распространению. Однако все чаще и чаще стали повторяться случаи замалчивания имени А. М. Бутлерова в работах, связанных с теми или иными вопросами теории строения. Отмечая, что в науке появилось много примеров, подтверждающих справедливость его теоретических воззрений, А. М. Бутлеров указывал, что «все это не мешает, однако, многим заграничным химикам недостаточно признавать то участие, которое я принимал в разработке взглядов, делающихся ныне господствующими в науке, и высказывать нередко как новость то, что было уже мною говорено». Такое положение побудило его отправиться в третью заграничную командировку в 1868 г. в надежде путем личного обмена мнений с иностранными химиками защитить свой приоритет. Эта цель не была достигнута, и в иностранной химической литературе теория строения чаще связывается с именами Кекуле и Купера, чем А. М. Бутлерова.

Во время пребывания за границей А. М. Бутлеров был избран профессором Петербургского университета по кафедре химии и с января 1869 г. приступил к чтению лекций по органической химии. В марте 1870 г. А. М. Бутлеров был избран адъюнктом Академии наук, в декабре 1871 г.— экстраординарным академиком, а в январе 1874 г.— ординарным академиком по химии. Петербургский период его жизни был посвящен деятельности главным образом в этих двух учреждениях — Академии наук и Петербургском университете.

Научная работа А. М. Бутлерова в петербургский период его деятельности развивалась в следующих направлениях. Прежде всего им были уточнены прежние наблюдения по производным метилена и показано, что «диоксиметилен» в парообразном состоянии представляет собою мономер — «оксиметилен» (формальдегид CH_2O), а в твердом виде тример — «триоксиметилен», обладающий циклическим строением; показано также, что газообразный формальдегид с аммиаком образует тот же гексаметилентетрамин, что и полиоксиметилен.

Далее последовал ряд работ, продолжающих исследования, начатые еще в Казани, и касающихся триметилкарбинола, триметилуксусной кислоты и других соединений, которые можно получить из триметилкарбинола. Было показано, что этот алкоголь может быть легко получен из

изобутилена прямой гидратацией в присутствии серной кислоты; также можно получить и этиловый спирт из этилена, но в более жестких условиях. Получив триметилкарбинол в больших количествах и в чистом виде, А. М. Бутлеров изучил его окисление хромовой смесью (при этом образуются уксусная кислота, ацетон и изомасляная кислота) и приготовил из него через иодид и нитрил новый изомер валериановой кислоты — триметилуксусную. Из ее хлорангидрида и диметилцинка был синтезирован пинаколин и установлено его строение, что дало возможность правильно разъяснить механизм пинаколиновой перегруппировки.

Продолжая исследования изобутилена и его превращений, А. М. Бутлеров затронул вопрос о строении непредельных соединений и высказался в пользу наличия в них кратных связей, приведя в пользу такого взгляда убедительные экспериментальные подтверждения. Им были продолжены опыты по полимеризации изобутилена и других олефинов в присутствии серной кислоты и трехфтористого бора; были высказаны соображения о механизме полимеризации и строении полимеров. Полученные А. М. Бутлеровым в этом направлении результаты намного опередили современную ему органическую химию и значительно позднее были положены в основу технических процессов синтеза высококачественных компонентов моторного топлива. В одной из работ, посвященных диизобутилену, развито представление о таутомерии органических соединений, как обратимой равновесной изомеризации, вполне отвечающие современным взглядам на это явление.

Экспериментальные работы А. М. Бутлерова последнего периода его жизни стоят несколько особняком от предыдущих. Они касаются некоторых опытов с хинином и цинхонином, способствовавших выяснению строения этих алкалоидов, а также описанию добываемого из растения Asarum europeum азарона и изучению его строения. Совсем особое положение занимает «Заметка об атомных весах» (1882 г.), в которой А. М. Бутлеров обсуждает вопрос о возможности изменения атомного веса элементов в зависимости от изменения внешних условий. Он высказал предположение, что гипотеза Праута, согласно которой атомные веса элементов выражаются целыми числами по отношению к водороду, может отвечать истине при условиях, которые следует еще уточнить, и что обычно наблюдаемые отклонения атомных весов от целых чисел обусловливаются несоблюдением этих условий. Были поставлены опыты для их нахождения и, следовательно, для экспериментального подтверждения сложности атомов, но А. М. Бутлерову не удалось довести их до конца.

Две последние теоретические работы А. М. Бутлерова касаются теории химического строения. К началу 80-х годов прошлого столетия эта теория заняла руководящее положение в органической химии, где накопилось громадное число фактов, подтверждавших и развивавших ее. Однако все еще иногда раздавались голоса, принадлежавшие крупнейшим представителям химической науки (Кольбе, Бертло, Меншуткин), высказывавшим сомнение в ее правильности и плодотворности. В своем докладе «Современное значение теории химического строения» (1879) А. М. Бутлеров с исключительной убедительностью показал, что она полностью основывается на огромном экспериментальном материале и обладает необычайной предсказательной способностью. Он возражал против упреков в статичности формул строения, указывая, что «в настоящее время мы смотрим на химическое строение не как на что-либо мертвое неподвижное; мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат». Он возражал также против того, что с теорией химического строения связывают мысль о постоянной валентности элементов, и отмечал, что ее незаслуженно упре-

кают в отрицании взаимного влияния атомов в молекуле, непосредственно не соединенных друг с другом.

Во втором докладе «Химическое строение и „теория замещения“» (1885). А. М. Бутлеров высказывался против идеалистических основ теории замещения и, сравнивая ее с теорией строения, приходил к заключению, что ее выводы и предсказания справедливы лишь тогда, когда химическое строение разбираемых соединений уже установлено. После этих докладов А. М. Бутлерова возражения против теории строения полностью прекратились, и она получила всеобщее признание и распространение, сохранив свою руководящую роль вплоть до наших дней.

В течение всей жизни А. М. Бутлерова его научная деятельность тесно переплеталась с общественной. Он был одним из руководителей Русского физико-химического общества с момента его основания, принимал деятельное и активное участие в съездах русских естествоиспытателей и врачей, читал публичные лекции для широкой аудитории, был одним из организаторов Высших женских курсов, являлся деятельным членом Вольного экономического общества, в котором особенно интенсивно работал по развитию рационального пчеловодства в России.

Говоря об общественной деятельности А. М. Бутлерова, нельзя пройти мимо его выступлений против господствовавшей в его время в Академии наук «немецкой партии» — академиков нерусского происхождения, старавшихся не допускать крупнейших русских ученых в состав членов Академии. Примером их реакционной деятельности может служить забаллотирование Д. И. Менделеева при выборах в Академию наук в 1882 г., что вызвало исключительно яркий протест А. М. Бутлерова в статье «Русская или только Императорская Академия наук?», опубликованной в газете «Русь».

5 августа (17 августа н. ст.) 1886 г. А. М. Бутлеров неожиданно скончался в расцвете своей творческой деятельности. Роль его в развитии русской и мировой химической науки не может быть переоценена. Его имя стоит наряду с именами Ломоносова и Менделеева и является предметом гордости нашего народа.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Ю. М. ГОЛУТВИН

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУР БИНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Вопрос об относительной устойчивости различных структур простых инарных неорганических соединений в твердом состоянии весьма сложен. Изучение его показывает, что решением проблемы о термодинамической стойчивости названных выше кристаллических фаз может быть исполь-ование величины ρ, представляющей собой отношение одновалентных и ристаллических радиусов ионов, введенное автором и Капустинским термохимические исследования [1]. Применение ρ позволило дать коли-ественную зависимость между теплотами образования на граммэквива-ент $\left(\frac{\Delta H^\circ}{W}\right)$ и величинами ρ для катиона и аниона. Было найдено, что ля ряда соединений с общим катионом или анионом $\sqrt{\frac{-\Delta H^\circ}{W}}$ линейно адает с ростом абсолютной величины разности $(\rho_{\text{кат.}} - \rho_{\text{ан.}})$ при сопо-тавлениях по группам и периодам системы Менделеева.

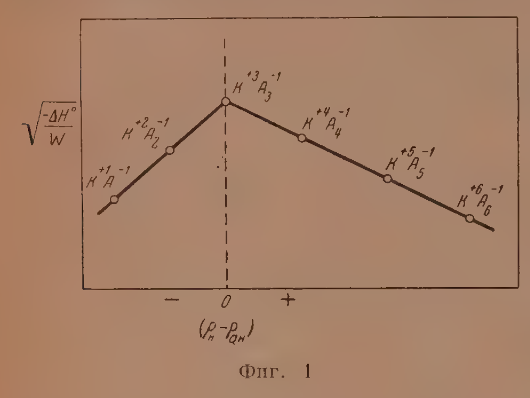
Если внутри сопоставляемого ряда соединений находится соединение, ля которого $(\rho_{\text{кат.}} - \rho_{\text{ан.}}) = 0$, то оно обладает максимальной теплотой бразования на граммэквивалент (пункт «инверсии»); в обе стороны от той точки $\sqrt{\frac{-\Delta H^\circ}{W}}$ других соединений располагаются вдоль нисходя-их прямых. Общий вид графика для ряда соединений с общим анионом наличием пункта инверсии изображен на фиг. 1 [случай сопоставления о периоду, охватывающий наибольший интервал изменения $(\rho_{\text{кат.}} - \rho_{\text{ан.}})$]. еличина ρ выражает влияние кулоновских сил на размеры иона неиз-енной электронной конфигурации [2] и характеризует соотношение ме-ду силами притяжения и силами отталкивания, проявляемыми данным оном по отношению к другим ионам в решетке кристалла.

Чем бо́льшей величиной ρ характеризуется данный ион, тем, очевидно, ольше его способность притягивать противоположно заряженные ионы тем меньше способность к отталкиванию электронных оболочек этих онов. В этой связи величины ρ можно рассматривать как поляризующие юсобности ионов.

Тот факт, что в сопоставляемом ряде соединений соединение, обла-ающее $\rho_{\text{кат.}} = \rho_{\text{ан.}}$, обладает максимальной теплотой образования на связь, оказывает, что в данном случае имеет место образование наиболее проч-ых связей, повидимому, с преобладающим ионным характером. Для оединений с неодинаковыми $\rho_{\text{кат.}}$ и $\rho_{\text{ан.}}$ теплоты образования на связь еньше, что указывает на большую «рыхлость» и менее ионный характер тих связей.

Отсюда следует, что разность $(\rho_{\text{кат.}} - \rho_{\text{ан.}})$ можно рассматривать как еру односторонней поляризации ионов в решетке кристалла. Таким

образом, если катион и анион характеризуются близкими величинами ρ, то такие соединения должны быть построены в основном по ионному типу связи, так как поляризационные явления не могут достигнуть здесь значительных размеров. Наоборот, если $\rho_{кат.}$ и $\rho_{ан.}$ заметно отличаются друг от друга, то вследствие преимущественной поляризации одного из ионов тип связи должен отличаться от ионного. Если $\rho_{ан.} > \rho_{кат.}$ [т. е. $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.}) < 0$], то должна иметь место поляризация катиона анионом (см., например, распределение электронной плотности в кристаллах Mg_2Si, изученное Агеевым и Гусевой [3]). Вследствие меньшей способности катионов к деформации, чем анионов, связи все же должны сохранять еще заметно ионный характер.



Фиг. 1

В случае значительного преобладания $\rho_{ан.}$ над $\rho_{кат.}$ можно ожидать образования структур типа CaC_2, в которых поляризация уменьшена за счет образования объемистых кратных анионов с меньшей поляризующей способностью, чем у простых анионов. В случае $\rho_{кат.} > \rho_{ан.}$ [т. е. $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.}) > 0$] должна иметь место поляризация анионов катионами, которая вследствие более легкой деформируемости анионов может достигнуть значительных размеров, что должно привести к образованию ковалентных структур, в том числе и с кратными катионами (случай очень большого преобладания $\rho_{кат.}$ над $\rho_{ан.}$). Указанные выводы подтверждаются экспериментальными фактами. Сопоставление литературных данных по структурам основных классов бинарных неорганических соединений и типам химической связи в них [4, 5, 6, 7, 8] с величинами $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$ приводит к результатам, указанным в табл. 1 и 2. Данные для вычисления ρ некоторых других ионов можно найти в работе Кордеса [9].

В табл. 2 не рассматриваются соединения элементов, дающих ионы с 18-электронными внешними оболочками. Соединения элементов этого типа будут рассмотрены особо.

Распределение электронной плотности между атомными остовами является наиболее надежным критерием для суждения о типе химической связи в кристаллах. Однако для неорганических объектов таких данных в настоящее время имеется еще очень мало, и в большинстве случаев судить о типе химической связи в том или ином кристалле приходится на основании косвенных данных (электропроводность, способность к электролитической диссоциации в полярных растворителях и расплаве, тип кристаллической решетки и межатомные расстояния, углы между связями, температуры плавления и кипения, способность к гидролизу, механические свойства, цвет и т. д.). Учитывая указанное обстоятельство и наличие связей промежуточного характера, приводимые в табл. 2 оценки типов связи в различных соединениях следует считать приблизительными и выражающими лишь основную тенденцию, характерную для того или иного соединения.

В первую графу табл. 2 помещены соединения, тип химической связи в которых мы обозначили как ковалентно-ионный. Сюда относятся структуры со слабыми связями катион-анион, заметно ионного характера, содержащие кратные анионы со значительно более прочными ковалентными связями анион-анион. Подобные структуры являются наиболее стабиль-

ными для соединений, характеризующихся большими отрицательными значениями ($\rho_{кат.}$ — — $\rho_{ан.}$).

Так как величины $\rho_{кат.}$ при сопоставлении по периодам и группам системы Менделеева растут в направлении слева направо и снизу вверх (табл. 1), то указанные структуры наблюдаются у соединений, образованных катионами первых групп с малыми значениями ρ и анионами с большими значениями ρ. Действительно, карбиды элементов первой и второй групп являются ацетилидами и содержат кратные ионы C^{-2} с ковалентными связями между атомами углерода. Для щелочных металлов, вследствие значительного преобладания $\rho_{N^{-3}}$ над $\rho_{Me^{+1}}$ вместо нитридов нормальной валентной формулы Me_3N более стабильными являются азиды MeN_3, содержащие кратные ионы азота.

К рассматриваемой группе соединений можно также отнести перекиси металлов первой и второй групп и структуры с молекулярным взаимодействием типа высших перекисей (Me_2O_4), полисульфидов (Me_2S_3) и полигалогенидов (MeX_3) металлов первых групп периодической системы. Область существования структур указанного типа характеризуется отрицательными значениями ($\rho_{кат.}$ — — $\rho_{ан.}$) приблизительно от —0,3 и более.

Область значений ($\rho_{кат.}$ — $\rho_{ан.}$) приблизи-

Таблица 1

Величины ρ для различных ионов

Ион	ρ	Ион	ρ	Ион	ρ	Ион	ρ	Ион	ρ	Ион	ρ	Ион	ρ
Катионы													
Li^{+1}	1,190	Be^{+2}	1,42	B^{+3}	1,75	C^{+4}	1,93	N^{+5}	2,27	O^{+6}	2,44	F^{+7}	2,72
Na^{+1}	1,184	Mg^{+2}	1,26	Al^{+3}	1,44	Si^{+4}	1,59	P^{+5}	1,74	S^{+6}	1,83	Cl^{+7}	1,88
K^{+1}	1,143	Ca^{+2}	1,19	Sc^{+3}	1,31	Ti^{+4}	1,41	V^{+5}	1,49	Cr^{+6}	1,56	Mn^{+7}	1,63
Cu^{+1}	1,076	Zn^{+2}	1,19	Ga^{+3}	1,31	Ge^{+4}	1,43	As^{+5}	1,51	Se^{+6}	1,57	Br^{+7}	1,59
Rb^{+1}	1,137	Sr^{+2}	1,17	Y^{+3}	1,29	Zr^{+4}	1,36	Nb^{+5}	1,43	Mo^{+6}	1,50	J^{+7}	1,54
Ag^{+1}	1,070	Cd^{+2}	1,18	In^{+3}	1,28	Sn^{+4}	1,35	Sb^{+5}	1,43	Te^{+6}	1,47		
Cs^{+1}	1,128	Ba^{+2}	1,13	La^{+3}	1,21	Ce^{+4}	1,26	Bi^{+5}	1,32				
Au^{+1}	1,000	Hg^{+2}	1,14	Tl^{+3}	1,21	Pb^{+4}	1,26						
Анионы													
F^{-1}	1,190	O^{-2}	1,26	N^{-3}	1,44	C^{-4}	1,59						
Cl^{-1}	1,126	S^{-2}	1,19	P^{-3}	1,32	Si^{-4}	1,42						
Br^{-1}	1,111	Se^{-2}	1,17	As^{-3}	1,28	Ge^{-4}	1,36						
J^{-1}	1,090	Te^{-2}	1,13	Sb^{-3}	1,20	Sn^{-4}	1,26						

Таблица 2

Зависимость типа химической связи в бинарных неорганических соединениях от величины ($\rho_{кат.} - \rho_{ан.}$)

Тип связи	Интервал изменения $\rho_{кат.} - \rho_{ан.}$	Классы соединений				
		карбиды	нитриды	окислы	сульфиды	галогениды
Ковалентно-ионный	↑ —0,3	Li_2C_2 (—0,40) Cs_2C_2 (—0,46) MgC_2, Mg_2C_3 (—0,33) BaC_2 (—0,46) YC_2 (—0,30); LaC_2 (—0,38)	$NaN_3(Na_3N)$ (—0,26) $CsN_3(Cs_3N)$ (—0,31)	(Li_2O_2; Na_2O_2; K_2O_2; K_2O_4; Rb_2O_2, Rb_2O_4; Cs_2O_2; Cs_2O_4; BaO_2)	(Li_2S_3; Cs_2S_3)	(LiX_3; CsX_3)
Ионный	—0,3 +0,1	Be_2C (—0,17); Al_4C_3 (—0,15) SiC (—0,00); TiC (—0,18) ZrC (—0,23); VC (—0,10) NbC (—0,16); MoC (—0,09)	Li_3N (—0,25) Be_3N_2 (—0,02; Ba_3N_2 (—0,31) AlN (0,00); LaN (—0,23) TiN (—0,03); ZrN (—0,08) VN (+0,05); NbN (—0,01)	Li_2O(—0,07); Cs_2O(—0,13) MgO (0,00); BaO (—0,13)	Li_2S (0,00); Cs_2S (—0,06) MgS (+0,07); BaS (—0,06) La_2S_3 (+0,02)	LiF (0,00); LiJ (+0,10) CsF (—0,06); CsJ (+0,04) MgF_2 (+0,07); BaF_2 (—0,06) $CaCl_2$ (+0,06); $BaCl_2$ (0,00)
Металлический или ковалентный	+0,1 ↓	Cr_3C_2 (—0,03); Mn_3C (+0,04) Re_4C_3 (?); Fe_3C (?); Co_3C(?) Ni_3C (?)	Cr_3N, CrN (+0,12) Mo_2N, MoN (+0,06) Mn_3N_2; MnN_2 (+0,19) FeN; Fe_4N (?); Co_3N (?) BN (+0,31); $(CN)_2$ (+0,49) Si_3N_4 (+0,15); P_3N_5 (+0,30)	B_2O_3 (+0,49); Al_2O_3 (+0,18) CO_2 (+0,67); SiO_2 (+0,33) ZrO_2 (+0,10); P_2O_5 (+0,48) V_2O_5 (+0,23) Nb_2O_5 (+0,17); SO_3 (+0,57) CrO_3 (+0,30); MoO_3 (+0,24) Cl_2O_7 (+0,62); Mn_2O_7 (+0,37 OsO_4 (?)	BeS (+0,23); B_2S_3 (+0,36) Al_2S_3 (+0,25); CS_2 (+0,74) SiS_2 (+0,40) ZrS_2 (+0,17) P_2S_5 (+0,35); MoS_3 (+0,31) Re_2S_7 (?)	BeF_2(+0,23); BeJ_2 (+0,33) $MgCl_2$ (+0,13); MgJ_2 (+0,17) BF_3 (+0,56); BJ_3 (+0,66) $AlCl_3$ (+0,31); AlJ_3 (+0,35) CF_4 (+0,74); CJ_4 (+0,84) SiF_4 (+0,40); SiJ_4 (+0,50) PF_5 (+0,55); SF_6, S_2F_{10} (+0,64) TeF_6 (+0,28); MoF_6 (+0,31) OsF_8 (?)

тельно от —0,3 до + 0,1 характеризуется наиболее стабильными структурами нормального валентного типа со значительной долей участия ионной связи. Химические связи в этих соединениях обозначены в табл. 2 как ионные. Сюда относятся соединения с близкими значениями $\rho_{кат.}$ и $\rho_{ан.}$ (Al_4C_3, AlN, MgO, CaS, LiF, NaCl и т. д.).

К ионным соединениям, вероятно, можно причислить и некоторые карбиды и нитриды, обладающие исключительно высокими температурами плавления и значительной химической стойкостью (SiC, TiN и др.).

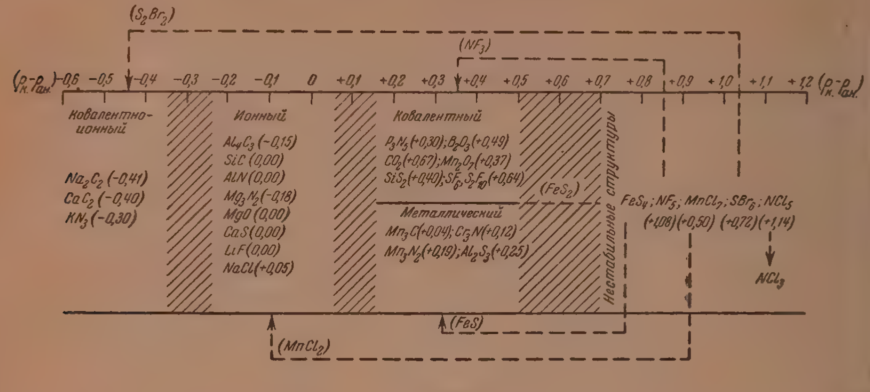
Как было показано в ряде работ [10], ионы в высокосимметричных решетках типа NaCl или CsCl можно рассматривать как недеформированные или же как очень слабо деформированные в обоюдно равной мере; сама высокая симметрия этих решеток препятствует развитию поляризационных явлений [11]. Отсюда вытекает, что для соединений с близкими значениями $\rho_{кат.}$ и $\rho_{ан.}$ и малым развитием поляризационных явлений наиболее «удобными» должны быть высокосимметричные структуры типа NaCl или CsCl. Действительно, большинство соединений, обозначенных нами как «ионные», обладают кубическими решетками [4, 5]. При положительных значениях $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$, бо́льших $\sim 0{,}1$ (в случае соединений элементов последних групп периодической системы), наиболее стабильными структурами становятся или металлические или ковалентные структуры. Металлические структуры в указанной области значений $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$ наблюдаются у соединений с анионами, обладающими незначительным сродством к электрону (Mn_3C, Fe_3C, Cr_3N, CrN, Mo_2N, MoN и т. д.). Эти структуры характеризуются прочными металлическими связями катион-катион и слабыми, очевидно в основном — ковалентными, связями катион-анион.

В случае анионов со значительным сродством к электрону или при наличии катионов, не способных образовывать металлические связи, тип связи в таких соединениях является преимущественно ковалентным (Mn_2O_7, MoF_6, P_3N_5, SF_6 и т. д). Среди ковалентных соединений этого типа, вследствие значительного преобладания $\rho_{кат.}$ над $\rho_{ан.}$, встречаются и соединения с ковалентными связями катион-катион [$(CN)_2$; S_2F_{10} и др.]. В соответствии с сильным развитием поляризационных явлений соединения, обозначенные нами как «ковалентные», обладают или координационными решетками низкой симметрии, геометрия которых допускает сильную одностороннюю поляризацию, или дают молекулярные решетки [4, 5, 11]. При значениях $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$, бо́льших примерно, чем $+0{,}5 \div +0{,}7$, стабильность рассматриваемых структур падает настолько, что образование соединений высших валентных ступеней катиона становится невозможным, что, например, весьма ярко проявляется вследствие малых значений ρ галогенов у галогенидов, элементов последних групп периодической системы (большие $\rho_{кат.}$) [NF_5 (+1,08); NCl_5 (+1,14); $MnCl_7$ (+0,50); SBr_6 (+0,72) и т. д.].

Устойчивые соединения этих элементов с не слишком большими значениями $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$, отвечающими различным типам химической связи, образуются здесь в основном за счет снижения ρ катиона путем проявления им низшей валентности [валентность иона (e) связана с величиной ρ следующим соотношением $\rho = e^{\frac{2}{n-1}}$, где n — борновский показатель расталкивания].

Рассмотренная зависимость типа химической связи в бинарных соединениях элементов, не дающих ионов с 18-электронными оболочками, от величины $(\rho_{кат.} - \rho_{ан.})$ наглядно иллюстрируется схемой, изображенной на фиг. 2. Диффузность перехода от одного типа связи к другому отображена широкими заштрихованными пограничными зонами.

Особую группу соединений образуют элементы, дающие ионы с внешними оболочками из 18 электронов. Эти элементы проявляют повышенную склонность к образованию ковалентных связей; во всем интервале вели-



Фиг. 2

чин $(\rho_{кат.}-\rho_{ан.})$ трудно найти соединение, которое можно было бы с достаточным основанием считать построенным в основном по иному типу связи. Приводимый перечень поясняет сказанное.

Cu_2C_2* — 0,51;	Au_2C_2* — 0,59;	ZnC_2 — 0,40;	HgC_2* — 0,45
Cu_3N* — 0,36;	Au_3N* — 0,44;	Zn_3N_2* — 0,25;	Hg_3N_2* — 0,30
GaN* — 0,13;	Ge_3N_4* — 0,01;	ZnO — 0,07;	HgO — 0,12
Ga_2O_3 + 0,05;	GeO_2 + 0,17;	SnO_2 + 0,09;	As_2O_5 + 0,25
Cu_2S — 0,11;	Ag_2S — 0,19;	ZnS 0,00;	CdS — 0,01;
GeS_2 + 0,24;	SnS_2 + 0,16;	As_2S_5 + 0,32;	Cu_2Cl_2 — 0,05;
Cu_2J_2 — 0,01;	$HgCl_2$ + 0,01;	GaF_3 + 0,12;	GaJ_3 + 0,22
$SnCl_4$ + 0,22;	$AsCl_5$ + 0,58 и т. д.		

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Ф. Капустинскому за ценные советы и указания.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено влияние соотношения между величинами $\rho_{кат.}$ и $\rho_{ан.}$ на стабильность бинарных неорганических соединений и тип химической связи в них.

2. Наиболее стабильные соединения нормальной валентной формулы с преобладанием ионного характера связи могут существовать только для катионов и анионов с близкими значениями ρ.

3. В случае соединений, в которых $\rho_{ан.}$ значительно больше $\rho_{кат.}$ [большие отрицательные значения $(\rho_{кат.}-\rho_{ан.})$], имеет место снижение стабильности соединений нормальной валентной формулы и рост ковалентного характера связей, приводящий в предельном случае к образованию кратных анионов.

4. Для соединений, у которых $\rho_{кат.}$ значительно больше $\rho_{ан.}$ [большие положительные значения $(\rho_{кат.}-\rho_{ан.})$], характерны структуры с металлическим или ковалентным типом связи (иногда наблюдаются структуры с ковалентными связями катион-катион). Металлический тип связи наблю-

* Нестабильные взрывчатые соединения.

дается в случае анионов с незначительным сродством к электрону, ковалентный — в случае анионов со значительным сродством к электрону или при наличии катионов, неспособных образовывать металлические связи друг с другом.

5. Очень большие положительные значения ($\rho_{кат.} - \rho_{ан.}$) приводят к нестабильным структурам; для таких бинарных соединений стабильными структурами являются те, в которых катион находится в одном из низших валентных состояний. При этом за счет снижения $\rho_{кат.}$ происходит уменьшение разности ($\rho_{кат.} - \rho_{ан.}$) до величины, обеспечивающей стабильность соединения.

6. Даются приблизительные интервалы изменения величины ($\rho_{кат.} - \rho_{ан.}$), отвечающие преобладанию определенных типов химической связи. Рассмотренные соотношения относятся к бинарным соединениям элементов, не образующих ионов с 18-электронными оболочками. Элементы, дающие ионы с 18-электронными оболочками, склонны к образованию ковалентных связей и, повидимому, не образуют соединений с преобладающим ионным характером.

Иркутский горно-металлургический институт
и
Восточно-Сибирский филиал АН СССР

Поступило
22. XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 3 (1951); № 2, 192 (1951).
2. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
3. Н. В. Агеев и Л. Н. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 31 (1952).
4. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
5. А. Уэллс, Строение неорганических веществ. изд. ИЛ, Москва, 1948.
6. Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie, Leipzig — Berlin, 1926.
7. Mellor, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London — N. Y. — Toronto, 1940.
8. N. V. Sidgwick, The Chemical Elements and their Compounds, Oxford, 1950.
9. E. Kordes, Z. phys. Chem. B. 44, 249 (1939); Naturwiss. 27, 30 (1939).
10. E. Kordes, Naturwiss. 21, 488 (1952).
11. Th. Neugebauer, Naturwiss. 1, 18 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

СООБЩЕНИЕ 1*

В настоящей статье кратко излагаются результаты ряда работ автора по теории гетерогенного катализа, имеющих своей целью раскрытие элементарного (микроскопического) механизма химических процессов, протекающих на поверхности кристалла. В этих работах проблема адсорбции и катализа ставится как физическая задача и рассматривается с позиций современной теории твердого тела. В настоящей статье опущена вся математическая сторона дела. Мы рассмотрим здесь лишь основные результаты проведенных теоретических исследований и притом лишь с качественной стороны.

Всякая гетерогенная реакция включает в себя в качестве обязательных промежуточных стадий стадии адсорбции и десорбции. Механизм гетерогенного каталитического процесса не может быть понят до конца, если не будут расшифрованы эти его промежуточные стадии. Поэтому, если теория адсорбции способна развиваться вне теории катализа и независимо от нее, то теория гетерогенного катализа, наоборот, может быть построена лишь в органической связи с теорией адсорбции. Построение теории адсорбции является первым шагом при построении теории катализа. Некоторым вопросам теории адсорбции (адсорбции как стадии катализа) и посвящена настоящая статья.

Существуют различные типы адсорбции. Адсорбция, с которой мы встречаемся в катализе, представляет собой, как правило, так называемую «химическую» адсорбцию. Это адсорбция, обусловленная силами химической природы. Этим она отличается от так называемой «физической» адсорбции, в которой мы имеем дело с чисто электростатическими силами (сюда относятся силы Ван-дер-Ваальса, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения).

При теоретическом рассмотрении физическая и химическая адсорбций требуют существенно различных подходов к задаче. В случае физической адсорбции адсорбированная молекула и адсорбент могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбтив может трактоваться как слабое возмущение. Задача может решаться в рамках теории возмущений. В случае химической адсорбции адсорбированная молекула и решетка образуют единую квантово-механическую систему. Задача уже не может решаться методами теории возмущений.

Твердое тело, являющееся адсорбентом при химической адсорбции и выступающее в роли катализатора, не есть инертная (безучастная) подкладка, на которой развертываются химические процессы. Наоборот, оно является активным участником этих процессов и участвует в промежуточных стадиях реакции на правах одной из компонент реакции. При этом всю систему (реагирующие молекулы плюс твердое тело) необходимо рассматривать как единое целое.

---

* Доклад на совещании по гетерогенному катализу, Москва, 28 января 1953 г.

При таком рассмотрении электроны кристаллической решетки оказываются непосредственными участниками химических процессов, протекающих на поверхности кристалла. Более того, в некоторых случаях они являются не только участниками, но и регуляторами этих процессов. В данной статье в основном рассматривается та роль, которую играют электроны кристаллической решетки при химической адсорбции.

Химическая адсорбция может нас здесь интересовать не только как стадия катализа и не только потому, что она является обязательной стадией катализа. Она может нас интересовать сама по себе, поскольку химическая адсорбция представляет собой простейший случай гетерогенной реакции. Это есть реакция соединения газовой молекулы с твердым телом, которое выступает при этом как некая единая система.

Химическая адсорбция как одноэлектронная связь

Прежде всего рассмотрим механизм реакции химического соединения газовой молекулы с твердым телом. Чтобы упростить расчет (и вообще сделать его возможным), необходимо надлежащим образом выбрать модель. Мы рассмотрим наиболее простой случай [1,2]. Будем рассматривать в качестве адсорбата одновалентный электроположительный атом. Обозначим его символом A. В качестве адсорбента будем рассматривать ионный кристалл, построенный из однозарядных ионов M^+ и R^- (M — символ металла, R — символ металлоида). Эти ионы будем трактовать как точечные заряды.

Кроме того, введем еще два упрощающих предположения. Во-первых, будем считать поверхность кристалла идеальной плоскостью. Иначе говоря, исключим различного рода дефекты, неизбежно присутствующие во всяком реальном кристалле и на его поверхности и нарушающие строго периодическую структуру решетки. Во-вторых, будем игнорировать электронный газ, всегда присутствующий в той или иной концентрации внутри кристалла и на его поверхности. Оба эти предположения будут сняты (одно за другим) в дальнейшем.

В нашей модели мы имеем дело с одноэлектронной задачей. Единственный электрон — это валентный электрон атома A. Пока атом A находится достаточно далеко от поверхности кристалла, наш электрон является собственностью этого атома (фиг. 1, *а*). Если же атом A посажен на поверхность, то его электрон принадлежит теперь не только ему: строго говоря, он принадлежит всей системе в целом.

Расчет показывает, что валентный электрон атома A оказывается при этом в бо́льшей или меньшей степени затянутым в решетку. Иначе говоря, электронное облако, окружающее положительный остов атома A и обладавшее, в случае изолированного атома, сферической симметрией, оказывается теперь деформированным и в некоторой степени затянутым в решетку. Этим затягиванием электронного облака в решетку и обуславливается связь между адсорбированным атомом A и кристаллом. Таким образом, связь осуществляется за счет валентного электрона атома A. Мы получаем связь того же типа, как в молекулярном ионе H_2^+; это — одноэлектронная связь (фиг. 1, *б*).

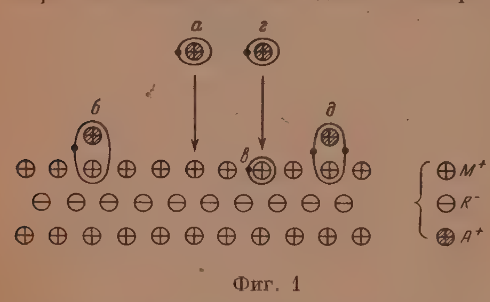
Можно показать, что прочность связи атома A с поверхностью зависит от того, насколько сильно затянут валентный электрон атома A в решетку. Чем сильнее затягивание, тем прочнее связь. Это затягивание приводит, между прочим, к тому, что атом A, находясь в адсорбированном состоянии, приобретает некий дипольный момент, который имеет чисто квантово-механическое происхождение; его природа совсем иная, чем природа дипольного момента, возникающего при физической адсорбции, обусловленного поляризацией адсорбированного атома (или молекулы) полем решетки. Заметим, что величина дипольного момента, возникающего при химической адсорбции, как это можно показать, может превышать на

несколько порядков величину дипольного момента, индуцируемого при физической адсорбции.

Химическая адсорбция как двухэлектронная связь

Степень затягивания электронного облака с атома А на решетку определяется как природой атома А, так и природой решетки. Это затягивание может оказаться в некоторых случаях настолько малым, т. е. связь атома А с решеткой может оказаться настолько слабой, что адсорбция, обусловленная такой одноэлектронной связью, практически вообще не будет осуществляться. В этом случае на выручку могут придти свободные электроны самой кристаллической решетки. Адсорбция может быть осуществлена за счет вовлечения в процесс свободного электрона решетки.

Рассмотрим именно этот случай [3]. В предыдущем расчете мы пренебрегали наличием свободных электронов в решетке; теперь необходимо снять это пренебрежение. Вернемся к нашей модели, дополнив ее, введя в рассмотрение свободный электрон на поверхности кристалла. Мы имеем теперь двухэлектронную задачу: первый электрон — это валентный лектрон атома А; второй электрон — это свободный электрон, принадлежащий решетке.



Фиг. 1

Что означает наличие свободного электрона на поверхности кристалла? Что значит, когда мы говорим, что в поверхностной зоне проводимости содержится электрон? Это значит, что на одном из поверхностных ионов M^+ сидит электрон или, иначе говоря, что один из ионов M^+ поверхностного слоя решетки нейтрализован (превращен в нейтральный атом М) (фиг. 1, *в*).

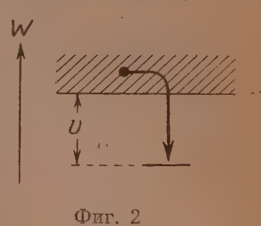
Когда мы говорим, что свободный электрон движется в поверхностной зоне проводимости, то это значит, что электрон пересаживается с одного иона M^+ на соседний ион M^+ поверхностного слоя решетки и таким образом странствует по поверхности кристалла. Иначе говоря, это значит, что нейтральное состояние атома М блуждает по поверхности, передаваясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+.

Можно показать, что атом А, будучи посажен на поверхность кристалла, создает для свободного электрона решетки локальный уровень. Этот уровень располагается под поверхностной зоной проводимости, как это показано на фиг. 2. Он играет роль уровня «прилипания» для свободного электрона. Если электрон решетки выпадает из зоны проводимости на локальный уровень (как это схематически показано жирной стрелкой на фиг. 2), то это значит, что электрон перестает быть свободным и локализуется на поверхности кристалла около того места, на котором сидит атом А. Атом А, таким образом, играет роль «ловушки» для свободного электрона. При этом между атомом А и решеткой образуется, как можно показать, довольно прочная двухэлектронная связь. В этой связи участвуют два электрона: валентный электрон атома А и электрон самой кристаллической решетки, заимствованный из семейства свободных электронов.

Электрон решетки и атом А связаны при этом обменными силами. Эти обменные силы и являются в данном случае адсорбционными силами, удерживающими атом А на поверхности, и, вместе с тем, удерживающими электрон решетки около атома А. Мы получаем связь того же типа, как в молекуле H_2. Прочность связи зависит от того, насколько глубоко под

зоной проводимости располагается локальный уровень А. Чем ниже расположен уровень (чем больше v на фиг. 2), тем прочнее связь и тем сильнее локализация для электрона решетки.

По мере отдаления атома А от поверхности кристалла локальный уровень на фиг. 2 подтягивается к зоне (v уменьшается), обменная связь атома А с решеткой при этом ослабляется, а электрон решетки, сидящий на уровне А, постепенно делокализуется, т. е. его волновая функция становится все более и более размазанной. В пределе, при бесконечном удалении атома А от поверхности, локальный уровень оказывается втянутым в зону. Сидящий на нем электрон оказывается, таким образом, поднятым в зону проводимости, т. е. полностью делокализованным и тем самым возвращенным в семейство свободных электронов.



Фиг. 2

Все это может быть пересказано на наглядном модельном языке. Представим себе, что атом А падает на поверхность кристалла, как это показано на фиг. 1, *а*. Если при этом свободный электрон решетки остается в стороне, не вступая в связь с атомом А, то адсорбции вообще не происходит. Мы игнорируем сейчас одноэлектронную связь, обусловленную валентным электроном атома А, рассматривая тот случай, когда эта связь настолько слаба, что ее вообще можно не принимать в расчет. Если же атом А, падая на поверхность, встречается со свободным электроном решетки, как это изображно на фиг. 1, *г*, то в этом случае атом связывается с электроном решетки и оказывается адсорбированным. Атом А закрепляется на поверхности, а свободный электрон решетки закрепляется около атома. Мы получаем двухэлектронную связь (фиг. 1, *д*).

Таким образом, свободный электрон решетки выступает в роли адсорбционного центра. Выразимся иначе: адсорбционным центром служит нейтральный атом М, присутствующий среди ионов M^+ поверхностного слоя. Адсорбция атома А на таком центре приводит к локализации этого блуждающего центра и обозначает образование квазимолекулы AM с характерной для нее двухэлектронной связью.

Весь этот механизм, описанный на языке теории твердого тела, может быть переведен на другой, более химический язык. Электрон в поверхностной зоне проводимости можно трактовать как свободную (ненасыщенную) валентность, блуждающую по поверхности кристалла. Действительно, металлический ион решетки M^+ обладает замкнутой электронной оболочкой, в то время как нейтральный атом М содержит сверх замкнутой оболочки один неспаренный электрон. С другой стороны, одновалентный электроположительный атом А также обладает одним неспаренным электроном, т. е. ненасыщенной валентностью. Когда эти две валентности встречаются, происходит их взаимное насыщение, что и приводит к адсорбции, т. е. к химическому соединению атома А с кристаллом.

Активированная адсорбция

Посмотрим теперь, какие следствия вытекают из представляния о свободных электронах, как о центрах адсорбции [4,5]. Такая трактовка адсорбционных центров заставляет приписать им ряд специфических свойств: 1) свободные адсорбционные центры не локализованы на поверхности кристалла, а блуждают на поверхности; 2) число адсорбционных центров не остается постоянным, а возрастает по мере увеличения температуры; 3) воздействуя на решетку внешними факторами, можно (при заданной температуре) искусственно изменять число адсорбционных центров.

Заметим, что концентрация электронного газа на поверхности ионного кристалла при обычных условиях весьма мала. Отсюда, казалось бы,

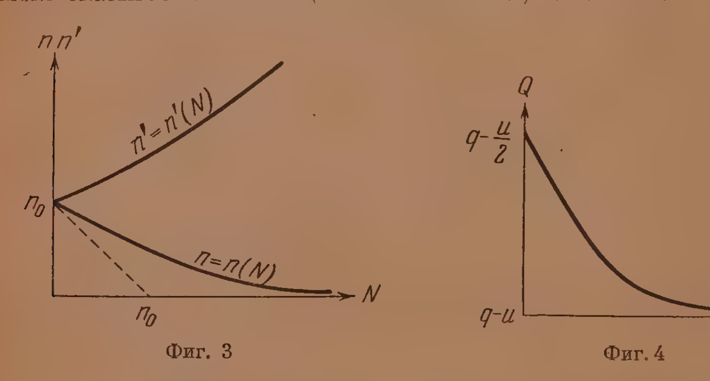
следует, что поверхность может принять на себя лишь ничтожное количество газовых атомов. Это, однако, не так. Можно легко показать, что по мере заполнения поверхности рождаются новые и новые адсорбционные центры за счет подачи электронов из нормальной зоны и образования соответствующего числа дырок.

Обозначим через N — число адсорбированных атомов (на единице поверхности); через n — концентрацию свободных электронов в поверхностной зоне проводимости, иначе говоря, число свободных (незанятых) адсорбционных центров; через n' — концентрацию свободных дырок в поверхностной нормальной зоне. Очевидно, n' есть в то же время общее число адсорбционных центров (свободные плюс занятые). Можно показать, что в условиях равновесия мы будем иметь:

$$\left.\begin{aligned} n &= {}^1/_2\left(\sqrt{N^2+4n_0^2}-N\right) \\ n' &= {}^1/_2\left(\sqrt{N^2+4n_0^2}+N\right) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

где n_0 — концентрация электронного (или дырочного) газа в случае чистой поверхности (т. е. при $N = 0$).

Зависимости, выраженные формулами (1), изображены на фиг. 3. Мы видим, что общее число адсорбционных центров n' возрастает по мере заполнения поверхности, т. е. по мере роста N, а число свободных центров n при этом медленно убывает. Мы всегда имеем на поверхности некоторый запас свободных адсорбционных центров, способных принять на себя газовые атомы. Следствием этого, как можно показать, является то, что дифференциальная теплота адсорбции, которую мы обозначим через Q, также оказывается зависящей от заполнения, т. е. от N.



Фиг. 3 Фиг. 4

Можно показать, что зависимость Q от N выражается формулой

$$Q = q - \frac{u}{2}\left(1+\frac{N}{\sqrt{N^2+4n_0^2}}\right), \qquad (2)$$

где q — теплота адсорбции для отдельного атома, т. е. энергия связи адсорбированного атома с адсорбционным центром, а u — энергия образования пары свободный электрон + свободная дырка, т. е. работа, затрачиваемая на создание каждого адсорбционного центра.

Зависимость Q от N согласно формуле (2) изображена на фиг. 4. Мы видим, что дифференциальная теплота адсорбции падает с заполнением, хотя поверхность предполагается однородной (адсорбционные центры только одного сорта) и взаимодействие между адсорбированными атомами нами игнорируется.

Обратимся теперь к кинетике адсорбции. Если адсорбция происходит достаточно медленно, а электронное равновесие в решетке устанавливается достаточно быстро, так, что электронное равновесие можно считать соблюдающимся в любой момент в процессе адсорбции, то для заполнения, как функции времени, мы получаем, как можно показать, следующую формулу, справедливую до тех пор, пока заполнения достаточно малы, т. е. в начале процесса адсорбции:

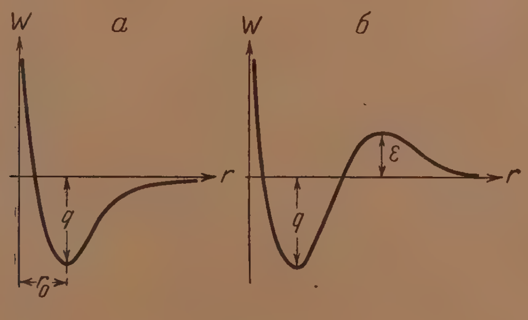
$$N = Ae^{-\frac{u}{2kT}}\sqrt{pT}. \qquad (3)$$

Здесь p — давление, T — абсолютная температура, A — константа, которая может быть расшифрована.

Мы приходим, таким образом, к закону Бэнхема (с показателем $\frac{1}{2}$), который часто наблюдается в действительности и который обычно рассматривают как свидетельство неоднородности поверхности (в данном случае поверхность однородна). Мы видим [уравнение (3)], что нагревание не затормаживает, а, наоборот, существенно ускоряет процесс адсорбции. Мы получаем кинетику, типичную для так называемой активированной адсорбции, с энергией активации

$$\varepsilon = \frac{u}{2}.$$

Объяснить происхождение экспоненциального множителя в кинетической формуле (3) — в этом, собственно, и состоит задача теории активированной адсорбции. Обычно происхождение этого множителя объясняют, вводя представление о потенциальном барьере на адсорбционной кривой (фиг. 5). В нашем случае потенциальный барьер отсутствует. Однако само число адсорбционных центров экспоненциально возрастает с температурой. Таково происхождение экспоненциального множителя в формуле (3).



Фиг. 5

В обычных теориях активированной адсорбции, которые имеют дело с потенциальным барьером около поверхности кристалла, число газовых атомов, падающих на поверхность, экспоненциально растет с температурой, в то время как число адсорбционных центров, принимающих эти атомы, остается неизменным. В нашем случае, наоборот, число принимающих центров экспоненциально возрастает с температурой, в то время как число падающих атомов практически остается постоянным.

При заданной температуре концентрация свободных электронов на поверхности кристалла, т. е., иначе говоря, концентрация адсорбционных центров может быть искусственно изменена в результате внешних воздей-

ствий на кристалл. Так, например, освещение кристалла фотоэлектрически активным светом должно приводить к увеличению адсорбционной способности кристалла. Освещение должно также влиять на кинетику, вызывая ускорение адсорбции. Действительно, поддерживая освещение, мы тем самым поддерживаем увеличенную концентрацию адсорбционных центров на поверхности адсорбента.

Другим фактором, изменяющим концентрацию электронного и дырочного газа в кристалле, являются примеси. Введение донорной примеси увеличивает, а введение акцепторной примеси уменьшает концентрацию электронного газа. Таким образом, примеси должны влиять как на кинетику адсорбции (ускоряя или затормаживая адсорбцию), так и на адсорбционное равновесие (увеличивая или уменьшая адсорбционную способность кристалла).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 21, 1544 (1947).
2. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ 25, 1033 (1951).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 26, 1462 (1952).
4. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 27, 159 (1953).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, № 3 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

И. И. КОРНИЛОВ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

В основе науки о металлических сплавах лежит периодический закон Менделеева и идеи последнего о природе металлических сплавов как о растворах и неопределенных соединениях [1]. Учение о металлических сплавах является также одним из основных разделов физико-химического анализа, основанного Курнаковым [2] и развиваемого ныне в Институте общей и неорганической химии Академии наук СССР под общим руководством академика Уразова [3]. Химическое направление науки о металлических сплавах было названо в свое время Курнаковым химической металлографией [4]. В настоящее время эта область науки называется химией металлических сплавов или, как мы предлагаем ее называть, металлохимией [5].

Важными объектами металлохимии является изучение закономерностей образования металлических растворов, металлических соединений и приложение этих закономерностей к познанию диаграмм равновесий металлических систем. Закономерности образования твердых растворов металлов [5, 6, 7, 8], основанные на периодическом законе элементов Менделеева, в равной степени имеют отношение и к образованию металлических соединений. Данная работа посвящена рассмотрению некоторых вопросов образования металлических соединений.

Определение металлических соединений

Название металлическое соединение было впервые введено Курнаковым в 1899 г. при изучении взаимных соединений металлов [9]. Определение Курнакова — металлическое соединение — в наибольшей степени отвечает химическим воззрениям о природе металлических сплавов. Взамен существующего в данном вопросе многообразия терминологии: интерметаллическое соединение, «промежуточные фазы» и др., мы считаем правильным сохранить за этими соединениями название, данное Курнаковым,— металлическое соединение [5].

Самым общим свойством металлических соединений является то, что все они характеризуются металлическими свойствами, присущими чистым металлам; они отличаются от ионных соединений тем, что в подобных соединениях преобладает металлическая связь. В металлических соединениях разноименные атомы связаны друг с другом в кристаллической решетке, преимущественно металлической связью, фиксирующей, в отличие от металлических твердых растворов, постоянное стехиометрическое отношение атомов в соединениях. Как правило, металлические соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку. Разноименные атомы в узлах этой решетки располагаются упорядоченно. Сила химической связи между разноименными атомами в металлических си-

* Доклад на общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР 25. IV. 1952.

стемах, образующих соединения, изменяется в зависимости от состава. Это находит отражение в изменении свойств сплавов в зависимости от концентрации, и в характере диаграммы состав — свойство. Составы соединений на этих диаграммах выделяются сингулярными точками.

Металлические соединения следует классифицировать на основе общепризнанных определений химических соединений, предложенных Курнаковым [2, 6]. Многообразные химические соединения им были разделены на б е р т о л л и д ы — соединения, отличающиеся переменным составом и не имеющие сингулярной точки на диаграммах состав — свойство, и на д а л ь т о н и д ы — соединения, обладающие постоянством состава и сингулярной точкой на диаграммах состав — свойство.

Принимая за основу принцип классификации Курнакова для металлических соединений, можно еще выделить широко распространенные соединения, которые образуются в результате превращения твердых растворов. Эти соединения, названные нами соединениями Курнакова (см. ниже), могут быть бертоллидного и дальтонидного типа. При обсуждении вопросов образования металлических соединений следует иметь в виду, что между образованием твердых растворов и металлических соединений имеется несомненная связь. Эту связь можно легко проследить на примерах превращения твердых растворов в соединения Курнакова, постепенного перехода соединения бертоллидного типа в дальтониды.

На примерах соединений постоянного состава также можно показать, как один и тот же металл при взаимодействии с элементами разных групп периодической системы образует соединения металлического или ионного характера.

Этот огромный диапазон изменения химической природы твердых растворов и соединений металлов, рассмативаемый ниже, подчиняется основным положениям периодического закона Менделеева и из него вытекает. Понятие непрерывности в твердых растворах тесно переплетается с дискретностью состава и свойств металлических соединений постоянного состава, а последние имеют генетическую связь с соединениями ионного типа. Это наглядно доказывает диалектический характер химических реакций среди металлов.

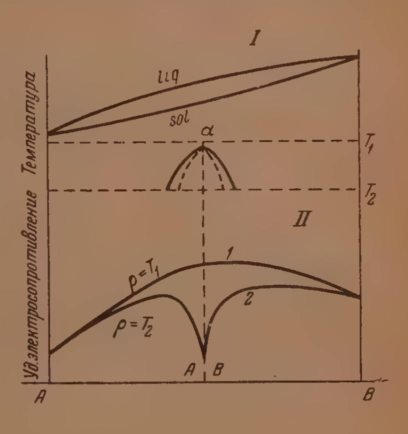
Соединения Курнакова

В металлохимии является давно установленным, что многие металлические твердые растворы устойчивы только при высоких температурах. В процессе медленного их охлаждения из этих твердых растворов образуются металлические соединения. Классическим примером проявления химизма в твердых растворах является система медь — золото. Как было установлено впервые в 1914 г. Курнаковым [10], при медленном охлаждении из твердых растворов этой системы образуются два соединения Cu_3Au CuAu. За прошедшие почти сорок лет со дня этого открытия подобные соединения обнаружены в многочисленных металлических твердых растворах. Если к моменту открытия Курнаковым можно было считать исключением систему медь — золото, в которой образуются подобные соединения, то к настоящему времени, наоборот, можно считать исключением систему, состоящую из твердых растворов, в которой не образуется металлического соединения. Даже в такой системе, составленной из двух металлов-аналогов с почти одинаковыми атомными диаметрами, как серебро — золото, в самое последнее время (в 1951 г.) в результате весьма длительных превращений (до 1340 час.) в температурном интервале 300—450° установлены признаки образования двух соединений: Ag_3Au и AgAu [11].

Несмотря на очевидность того, что автором открытия металлических соединений в твердых растворах является Курнаков, во многих заграничных монографиях по металлофизике, структуре металлов его приоритет

в этом отношении замалчивается. Заграничные ученые упрощенно называют эти соединения упорядоченными твердыми растворами, упорядочением дальнего порядка, «сверхструктруами». Эти же названия в свое время в буквальном смысле были переведены на русский язык (Überstruktur, supperlattice — сверхструктура). Вызывает недоумение замалчивание приоритета Курнакова в открытии подобных соединений, допущенное нашими учеными в сделанных ими переводах ряда монографий на русский язык. Так, например, в книге Паулинга «Природа химической связи» (перевод Я. К. Сыркина) имеются ссылки на многочисленные исследования этих вопросов иностранными учеными: Тамманном, Делингером, Бреггом, Юм-Розери и др., но совершенно отсутствуют указания на первые и оригинальные работы Курнакова в этом направлении. В переводной книге Зейтца «Физика металлов» (перевод Э. И. Адировича и М. П. Шаскольской, 1947 г.) в материалах по твердым растворам и упорядоченным фазам нет ни одной ссылки на работы Курнакова. В интерессах восстановления приоритета отечественной науки в открытии этих типов соединений, образуемых из твердых растворов, будет справедливым называть эти соединения соединениями Курнакова. Этим общим названием можно заменить такие неопределенные термины, как упорядоченные твердые растворы, сверхструктура и др.

Среди соединений Курнакова преобладают соединения типа дальтонидов. Они отличаются скоростью образования, характеризуются упорядоченной структурой, присущим им типом кристаллической решетки, кратным отношением атомов и сингулярной точкой на диаграмме состав — свойство. Эти сингулярные точки, отвечающие составам соединений Курнакова, показывают минимумы удельного электросопротивления и твердости (фиг. 1). Максимальная скорость образования подобных соединений из твердых растворов точно отвечает составу соединения и последовательно уменьшается в зависимости от избыточного содержания обоих компонентов [12].



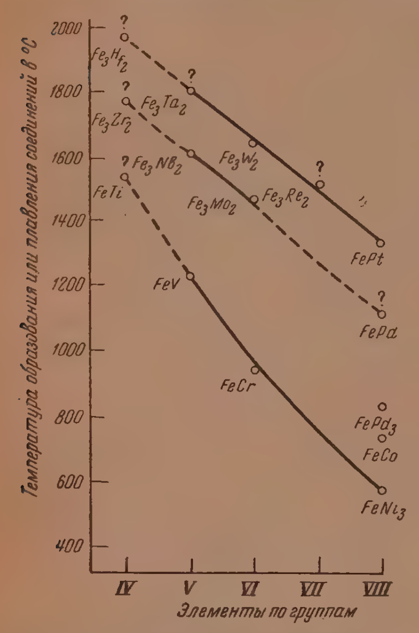
Фиг. 1. Диаграммы плавкости (*I*) и состав — свойство (*II*) системы непрерывных твердых растворов, в которых образуются соединения Курнакова. Удельное электросопротивление ρ: *1* — при температуре T_1 в области твердых растворов; *2* — при температуре T_2 в области образования соединения

В устойчивости соединений Курнакова на основе какого-либо металла имеется определенная последовательность. Она определяется положением металлических элементов в периодической системе Менделеева. Если принять температуру образования этих соединений из твердых растворов за степень их устойчивости, то можно показать, что она повышается по мере увеличения различия химических свойств взаимодействующих металлов.

В этом можно легко убедиться на примерах образования соединений из твердых растворов металлов VIII группы, способных в наибольшей степени образовывать соединения из непрерывных твердых растворов.

Например, из непрерывных твердых растворов железа с металлами VIII группы образуются соединения Курнакова: с никелем $FeNi_3$, с кобальтом FeCo, с палладием $FePd_3$ и FePd и с платиной FePt. Температура образования этих соединений последовательно возрастает от $FeNi_3$ (580°) к FePd (1120°) до соединения FePt (1320°). Это соответствует увеличению атомного номера элементов VIII группы.

Если сравнить температуры образования соединений Курнакова железа с металлами одного и того же ряда, но разных групп, например в системах: железо — никель, железо — кобальт, железо — хром и железо — ванадий, то легко можно убедиться в этой же закономерности. В последних двух системах также образуются из твердых растворов соединения: FeCr и FeV. Температура образования этих соединений повышается от 580° для $FeNi_3$ до 930° для FeCr и до 1230° для соединения FeV, т. е. повышается последовательно от элементов VIII к элементам VI и V групп.



Фиг. 2. Зависимость температур образования и плавления некоторых соединений железа от расположения элементов по рядам периодической системы.

Установленная нами впервые зависимость температур образования соединений Курнакова от положения элементов в периодической системе иллюстрируется данными, приведенными на фиг. 2. Здесь показана температура образования всех металлических соединений железа с металлами от IV до VIII группы. Рассмотрим пока температуры образования только соединений Курнакова.

Как видно из фиг. 2, последовательное повышение температур образования соединений Курнакова имеет место от соединения железа с никелем и палладием к соединению с платиной (металлы VIII группы) и от соединений с никелем и хромом к соединению с ванадием (металлы VIII, VI и V групп).

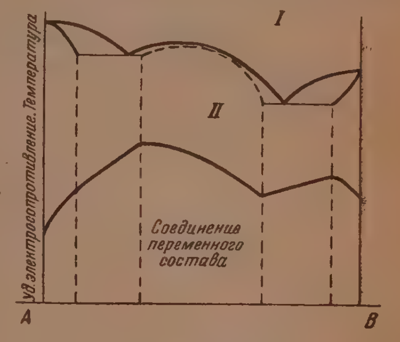
По мере увеличения различия электронного строения металлов, отвечающего удалению их друг от друга в периодической системе элементов, температурная устойчивость соединений повышается вплоть до их плавления. В последнем случае металлические соединения образуются непосредственно при их красталлизации.

Наглядным примером в этом отношении является случай взаимодействия железа с титаном (элементом IV группы). С этим элементом железо образует только ограниченные твердые растворы. Металлические соединения Fe_2Ti и FeTi образуются с высокой температурой плавления и непосредственно при кристаллизации расплавов (см. фиг. 2). Таким образом, по мере увеличения химического различия металлических элементов, соответствующего положению их в различных группах периодической системы элементов Менделеева, изменяется вид взаимодействия. В соответствии с этим, в металллических системах уменьшается взаимная растворимость в твердом состоянии и возрастает способность к образованию металлических соединений непосредственно из расплавов. Следовательно, ограниченные твердые растворы в металлических системах в большинстве случаев отвечают пределам существования в этих системах металлических

соединений, и служат границами перехода от твердых растворов к металлическим соединениям. Здесь в наглядной форме проявляется диалектический закон о переходе количественных изменений в новое качество. Все возрастающая концентрация растворенного элемента и увеличение силы химической связи при определенных атомных отношениях приводит к скачку — образованию или из твердых или из жидких растворов металлических соеидинений постоянного состава с другими параметрами кристаллической решетки и новыми свойствами. Но между металлическими твердыми ресторами и соединениями постоянного состава имеется промежуточный класс металлических соединений, называемый соединениями переменного состава.

Металлические соединения переменного состава (бертоллиды)

В металлических системах существует ряд соединений промежуточного класса, отвечающих различной степени их устойчивости. Эти соединения отличаются от твердых растворов на основе того или иного металла иным типом кристаллической решетки и разрывом непрерывности состава. С другой стороны, они отличаются и от соединений постоянного состава тем, что не подчиняются закону постоянных и кратных отношений и не отвечают определенным стехиометрическим отношениям. Эти соединения на диаграммах состав — свойство (фиг. 3) не имеют сингулярных точек, а составы их на диаграммах состояния характеризуются некоторой протяженностью однородности. Соединения переменного состава не подчиняются правилам валентных соединений.



Фиг. 3: Диаграммы плавкости (*I*) и состав—свойство (*II*) системы с образованием соединения переменного состава (бертоллида)

Вещества подобного типа являются промежуточным классом металлических соединений. Они располагаются между непрерывными твердыми растворами и металлическими соединениями постоянного состава.

Такого рода металлическим соединениям переменного состава присущи все маталлические совйства. Поэтому они могут быть названы **металлическим соединением переменного состава** (бертоллиды).

Образование подобных соединений находится также в периодической функции от расположения элементов по группам, от соотношения атомных диаметров и концентрации валентных электронов. Тип кристаллической структуры подобных соединений часто определяется отношением числа валентных электронов к общему числу атомов в элементарной ячейке. Эти соединения поэтому получили название электронных соединений. Закономерности их образования были изучены Конобеевским [13] и другими исследователями.

Во многих металлических соединениях переменного состава, таких, например, как β-фаза в системах медь — цинк, серебро — цинк и другие, признаки переменного состава сохраняются только при высоких температурах. При низких же температурах из этих фаз переменного состава — бертоллидов — образуются соединения Курнакова с упорядоченным расположением атомов в решетке и с характерными сингулярными точками на диаграммах состав — свойство. Таким соединением, например в системе Cu — Zn, является CuZn или так называемая β-фаза [14]. Наиболее ти-

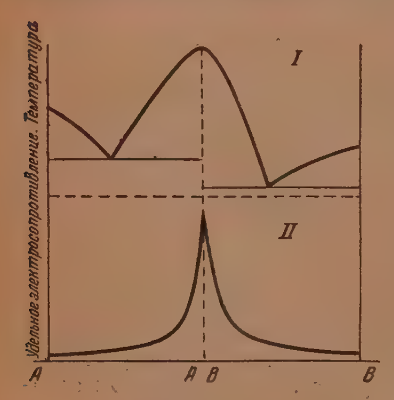
тичным в этом отношении является превращение β-фазы в системе серебро — цинк в соединение Курнакова, отвечающее составу: AgZn.

Интересным примером взаимного перехода соединений переменного состава в соединение Курнакова является случай перехода в системе алюминий — магний γ-фазы (переменного состава) в соединение постоянного состава Al_3Mg_4, установленного Михеевой [15]. Автор пишет, что γ-фаза при низких температурах является носительницей соединения Al_3Mg_4, которое только при высоких температурах, близких к началу плавления, находится в состоянии полной диссоциации.

При постепенном переходе от соединений переменного состава к соединениям постоянного состава имеет место появление нового переходного класса металлических соединений. Последние характеризуются образованием своеобразных кристаллических структур, где с изменением состава твердой фазы происходит изменение валентности атомов одного и того же элемента. Типичными представителями подобных соединений являются соединения, имеющие так называемую никельарсенидную структуру (NiAs). Эта, как ее называет Макаров, «гомологическая группа фаз» [16] характеризуется переменным числом атомов в элементарной ячейке, отвечающим непрерывному изменению валентности атомов с составом данной фазы. Следует отметить, что такого рода соединения также не теряют металлических свойств и поэтому их можно отнести к числу металлических соединений.

Металлические соединения постоянного состава (дальтониды)

Наиболее типичные металлические соединения постоянного состава, с простым и кратным отношением атомов, образуются между электроположительными и электроотрицательными элементами. Это именно те соединения, с изучения которых Курнаков начал систематические исследования взаимных соединений металлов и по отношению к которым впервые он применил название металлические соединения [9]. Эти соединения образуются, например, между щелочными и щелочно-земельными металлами, с одной стороны, и с более электроотрицательными металлами IV, V и VI групп (подгруппа B) — с другой.



Фиг. 4. Диаграммы плавкости (I) и состав — свойство (II) системы с образованием соединения постоянного состава (дальтонида)

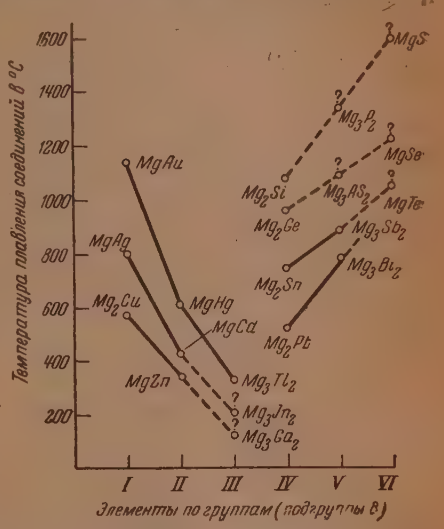
Соединения подобного типа образуются непосредственно из жидких растворов; на диаграммах плавкости они имеют максимумы и составы их отвечают простым и кратным отношениям атомов. На диаграммах состав — свойство эти соединения характеризуются сингулярными точками (фиг. 4), отвечающими постоянным составам соединений. Соединения подобного типа Курнаковым были названы дальтонидами [2].

В отличие от соединений Курнакова подобные металлические соединения, в случае отсутствия твердых растворов с составляющими компонентами, показывают максимум удельного электросопротивления и твердости (см. фиг. 1 и 4). Удельное электросопротивление подобных соединений иногда в 500—1000 раз превышает (например Mg_2Sn) те же свойства образующих их компонентов. Это свидетельствует об уменьшении числа свободных электронов в последних и возникновении связи между валентными электронами в этих соединениях.

Как в соединениях Курнакова, относительная устойчивость металли-

ческих соединений постоянного состава определяется химическими свойствами взаимодействующих металлов и зависит от их положения в периодической системе элементов. Если в данном случае принять температуру плавления соединения (его образования из жидкого металлического раствора) за меру относительной прочности связи в этих соединениях, то на примере многих соединений металлов можно показать подобную связь. На соединениях магния, например, можно показать, как изменяется температура их плавления в зависимости от положения взаимодействующих элементов по группам и как постепенное количественное изменение характера химической связи в металлических соединениях приводит к новому качеству — переходу в соединения ионного типа. Примеры металлических соединений магния в свое время служили предметом систематического их изучения Степановым [17].

На фиг. 5 слева приводятся некоторые данные по температурам плавления металлических соединений магния с элементами I, II и III групп (подгруппы B). Из этих кривых можно заключить, что температура образования или устойчивости соединений магния с элементами всех трех групп повышается по мере увеличения атомного номера. Это особенно наглядно видно по температурам образования соединения магния с элементами I и II групп. По элементам III группы, хотя и нет экспериментальных данных по температурам образования соединений Mg_3In_2 и Mg_3Ga_2 (они приводятся условно), можно считать, что эта последовательность в дальнейшем найдет подтверждение.



Фиг. 5. Зависимость температур плавления некоторых соединений магния от расположения элементов по рядам периодической системы

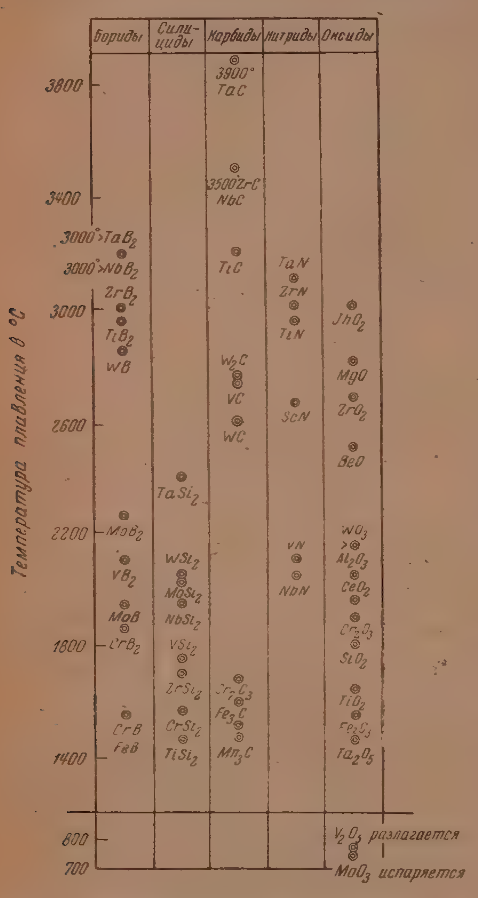
Правая часть кривых на фиг. 5 относится к соединениям магния с элементами IV, V, VI групп (подгруппы B). Анализируя материалы по соединениям магния с элементами этих групп, следует сказать, что эти соединения подчиняются валентным отношениям. Они по мере увеличения номера группы элементов постепенно переходят в ионные соединения.

Для окончательного установления зависимости температуры плавления этих соединений от положения реагирующих элементов в периодической системе, к сожалению, нет полных опытных данных. Имеются сведения по температурам плавления всех соединений магния с элементами IV группы, отдельных соединений магния с элементами V и VI групп. Элементы IV группы, образуя с магнием соединения типа Mg_2R, показывают, что температура образования этих соединений понижается по мере увеличения атомного номера реагирующего элемента. Такую же последовательность можно заметить по соединениям магния типа Mg_3R_2 с элементами V группы с висмутом и сурьмой. Отсутствие данных по температурам образования соединений магния с мышьяком, фосфором, азотом, серой и ее аналогами не дает возможности сделать окончательного заключения по всем элементам V и VI групп. Тем не менее, можно считать, что температура плавления соединений магния с этими элементами будет понижаться по мере увеличения порядкового номера элемента данной группы.

Все соединения магния с элементами I—III групп имеют металлические свойства; они являются металлическими соединениями. Металличе-

скими свойствами обладают соединения магния с элементами IV группы; эти же свойства присущи большинству соединений магния с элементами V группы.

Соединения некоторых элементов VI группы, как сульфиды, селениды и теллуриды магния, являющиеся в значительной степени ионными соединениями, сохраняют еще некоторые металлические свойства. Соединения подобного типа относятся к классу так называемых полупроводниковых веществ. Соединения магния с галогенами (VII группы) целиком относятся к ионным соединениям с полной потерей металлического характера связи и отвечают классическим примерам солеобразных соединений.



Фиг. 6. Температуры плавления боридов, силицидов, карбидов и нитридов некоторых металлов переходных групп периодической системы

Таким образом, на примере соединений магния с элементами, расположенными в различных группах периодической системы, можно убедиться в постепенном изменении металлического характера связи в этих соединениях и переходе их в ионный. Это обуславливает переход от чисто металлических соединений магния к солеобразным его соединениям.

Относительную устойчивость образующихся из расплавов металлических соединений от положения взаимодействующих элементов в периодической системе можно показать и на примерах других металлов. Выше была рассмотрена зависимость температуры образования соединений Курнакова (на примере железа) от положения металлов (фиг. 2) в разных группах. На фиг. 2 приводятся также данные по температурам плавления соединений железа с маталлами от IV до VIII группы. Приведенные на фиг. 2 три кривые для элементов 4, 6 и 8 рядов, соединяющие температуры плавления соединений железа с металлами IV—VIII групп, несмотря на отсутствие некоторых опытных данных, убедительно показывают эту зависимость. Температура плавления металлических соединений железа последовательно повышается от элементов VIII группы до элементов IV группы и в каждой группе — по мере увеличения атомного номера металла. Относительное их сходство или различие определяет образование соединений железа из твердых растворов или непосредственно при кристаллизации.

Весьма наглядными примерами зависимости температур плавления металлических соединений от положения взаимодействующих элементов в периодической системе являются соединения металлов переходных групп с неметаллами: бором, кремнием, углеродом и азотом. Соединения такого

типа относятся к особому классу соединений, большинство из которых представляет так называемые фазы внедрения [18]. Эти соединения имеют весьма высокие температуры плавления, высокую твердость и все они характеризуются металлическими свойствами.

На фиг. 6 приводятся данные по температурам плавления некоторых соединений этих металлов с бором (боридов), с кремнием (силицидов), углеродом (карбидов), с азотом (нитридов). Как видно из этих данных, в температурах плавления этих соединений наблюдается общая закономерность. Температура плавления маталлических соединений: боридов, силицидов, карбидов и нитридов с элементами одной и той же группы повышается (фиг. 6) по мере увеличения атомного номера элемента. Например, борид хрома имеет более низкую температуру плавления, чем борид молибдена, и последний меньше, чем борид вольфрама. Наиболее высокие температуры плавления имеют карбиды этих металлов. И в этом случае карбиды элементов с большими атомными номерами имеют наибольшие температуры плавления.

Рассмотренные выше некоторые вопросы образования металлических соединений являются частью общей проблемы неорганических соединений. Химическое взаимодействие металлов, как мы убедились выше, характеризуется рядом переходных ступеней — от металлических твердых растворов к металлическим соединениям переменного и постоянного состава и от последних к соединениям ионного типа. Эта эволюция постепенного перехода от металлического типа связи к ионному характеризуется вместе с тем и скачками, отражающими диалектический закон перехода количественных изменений в новое качество. Все это вытекает из химических свойств элементов, основанных на периодическом законе Менделеева.

Решение этих общих задач имеет большое значение для установления общих закономерностей образования металлических твердых растворов и металлических соединений. Эти же исследования важны для изучения простых и сложных диаграмм состояния металлических систем. Они служат основанием для предсказания типов диаграмм состояния не только двойных, но и многочисленных тройных, четверных и более сложных металлических систем, подавляющее большинство которых является экспериментально неизученным.

ВЫВОДЫ

1. Химическое взаимодействие металлов друг с другом или металлов с металлоидами, в результате которого возникают различные вещества с металлическими свойствами, в основном характеризуется образованием металлических растворов и металлических соединений.

2. Химическое сходство и различие металлических элементов, связанное с расположением в одних или различных группах периодической системы элементов, являются основным факторами, определяющими возможность образования металлических твердых растворов в одних случаях и металлических соединений — в других.

3. В соответствии с учениями Менделеева и Курнакова о растворах и соединениях показано, что между металлическими растворами и металлическими соединениями имеется глубокая связь. Эти два вида взаимодействия металлов следует рассматривать в их единстве. Основные законы диалектического материализма — переход количественных изменений в новое качество, единство противоположностей — в наглядной форме проявляются во взаимных переходах металлических растворов и металлических соединений.

4. Название металлическое соединение, введенное впервые в 1899 г. Курнаковым, является наиболее удачным обозначением продуктов химического взаимодействия металлов, которые, при всем многообразии этих соединений, отличаются основным признаком — металлическим характе-

ром связи. Названием металлическое соединение следует заменить многие, неопределенные иностранные термины, перенесенные в советскую науку без достаточного критического отношения к ним, как то: интерметаллические соединения, промежуточные фазы, вторичные твердые растворы и др.

5. В целях признания приоритета отечественной науки в открытии металлических соединений, образующихся в результате термических превращений твердых растворов, предлагается называть их соединениями Курнакова, впервые установившего в 1914 г. образование подобных соединений в системе золото — медь, затем нашедшее подтверждение почти во всех металлических твердых растворах.

6. По мере увеличения химического различия металлических элементов, вытекающего из расположения их в различных группах периодической системы элементов Менделеева, вид взаимодействия, характеризующий образовние твердых растворов, постепенно переходит к образованию металлических соединений из жидких растворов.

7. Степень устойчивости или прочность связи между разноименными атомами в металлических соединениях определяется температурой их образования. Чем выше последняя, тем более стойким является соединение. На примерах некоторых металлических соединений магния, железа и металлов переходных групп показано, что степень устойчивости и температура образования соединений возрастают по мере увеличения различия химических свойств элементов.

8. Закономерности образования металлических растворов и металлических соединений важны для теоретического определения характера взаимодействия металлов и прогноза типов диаграмм состояния в неизученных системах. Этот принципиально возможный путь предсказания неизученных диаграмм состояния простых и сложных металлических систем имеет большое значение не только для изучения широко ныне применяемых металлов — железа, никеля, алюминия и др., но и для металлов, на основе которых равновесные системы являются наименее изученными или совсем неизученными. К таким металлам относятся: хром, молибден и вольфрам; ванадий, ниобий и тантал, титан, цирконий, гафний и др.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило
9.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. I, изд. 9, 1931, стр. 247.
2. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940.
3. Г. Г. Уразов, Усп. хим. 21, 9, 1019 (1952).
4. Н. С. Курнаков, Усп. хим. 5, 7—8, 13 (1936).
5. И. И. Корнилов, Усп. хим. 21, 9, 1045 (1952). Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1952, стр. 77.
6. Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1941. Доклады на совещании по теории металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1952, стр. 38.
7. В. Г. Кузнецов, Изв. СФХА 16, 4, 68 (1948).
8. И. И. Корнилов, Твердые растворы железа, Изд. АН СССР, 1951.
9. Н. С. Курнаков, Собрание избранных сочинений, II, 1939, ГОНТИ, М.—Л.
10. Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и М. И. Заседателев, Изв. Политехнич. ин-та 22, 487, 1914.
11. N. Norman a. B. E. Warren, J. Appl. Phys. 22, 483 (1951).
12. И. И. Корнилов, Изв. СФХА 20, 294 (1950).
13. С. Т. Конобеевский, Учен. зап. МГУ, вып. 74, 13 (1944).
14. Д. А. Петров, ЖФХ 8, 950 (1951).
15. В. И. Михеева, Сплавы магния с алюминием и цинком, Изд. АН СССР, 1946.
16. Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, 1947.
17. Н. И. Степанов, Об электропроводности металлических сплавов, в связи с электронной теорией, С.-П., 1911.
18. Я. С. Уманский, Изв. СФХА, 16, 1, 127 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКАХ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ХИНИНА

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментальной проверки развитых ранее [1] положений. Исследовалось главным образом каталитическое действие хинина в присутствии соляной кислоты как донора протонов. Хинин является одним из активнейших катализаторов [2], значительно снижающим перенапряжение водорода; каталитическая волна его не сливается с фоном даже при pH < 1 и может быть обнаружена при концентрации хинина $1 \cdot 10^{-6}$ *М*.

Соляная кислота дает лишь один вид донора протонов, концентрация которого легко поддается учету. В буферных же растворах, которыми пользовались другие авторы [3, 4], явления осложняются наличием нескольких видов доноров и кинетикой перехода одного вида в другой на поверхности электрода [5, 6].

Все измерения проводились на фоне 1 *N* раствора LiCl. Столь высокая концентрация индиферентного электролита позволяет пренебрегать изменениями ионной силы раствора при работе с различными концентрациями соляной кислоты.

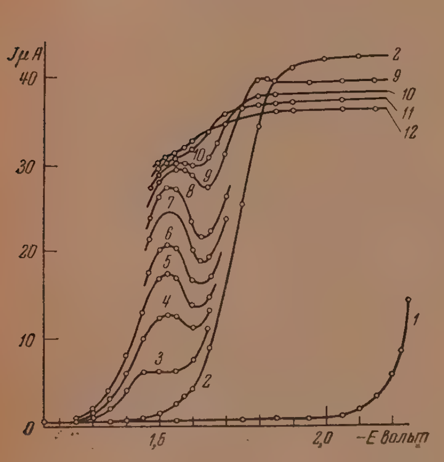
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хинин, использованный в работе, представлял собой монохлоргидрат с т. пл. 159°. Содержание его в исходных растворах проверялось титрованием (амперометрическим) соляной кислотой. Соляная кислота (марки х. ч.) использовалась в виде 0,1 *N* и 0,5 *N* растворов, полярографическая чистота ее проверялась полярографированием растворов, нейтрализованных едким кали (марки ч. д. а.). При расчете концентраций соляной кислоты в полярографических растворах вводилась поправка на нейтрализацию второго эквивалента хинина. Хлористый литий (марки х. ч.) контролировался на полярографическую чистоту. Растворы его не были строго нейтральны, поэтому исходный раствор (2 *N*) нейтрализовался соляной кислотой до появления едва заметной водородной волны при полярографировании пробы этого раствора (чувствительность гальванометра 10^{-8} А/дел.). Остальные реактивы, использованные в работе, были следующих квалификаций: в качестве донора протонов хлористый аммоний — ч. д. а., семикарбазид солянокислый — ч. д. а., пиридин — основание х. ч., перегнанный.

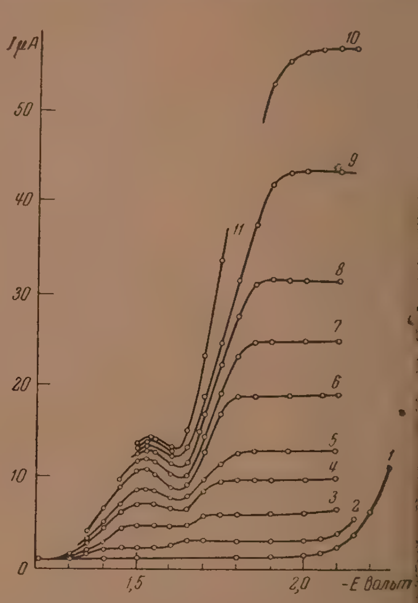
Аппаратура. Работа проведена на визуальном полярографе при $25° \pm 0{,}2°$. Для повышения точности отсчетов осцилляции гальванометра гасились по методу Скобеца и Кавецкого [7]. Анодом служила ртуть на дне сосуда. Характеристики капилляра капельного электрода были следующие: $m = 2{,}70$ мг·сек$^{-1}$, $t = 0{,}20$ сек.; $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}47$ мг$^{2/3}$·сек$^{-1/2}$. Значения предельных токов не приводились к $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1$. Высоты волн исправлялись на остаточный ток. Воздух из исследуемых растворов удалялся посредством пропускания водорода, предварительно прошедшего через 1 *N* раствор LiCl при 25°.

Результаты эксперимента

На фиг. 1, 2 приведено несколько полярограмм, снятых при различных концентрациях хинина и соляной кислоты. На оси абсцисс отложены значения потенциалов в вольтах по отношению к потенциалу ртути в 1 N растворе LiCl. Величины потенциалов не исправлены на омическое падение напряжения в ячейке и гальванометре. По оси ординат отложены значения тока в µA. Из фиг. 1 и 2 видно, что полярограммы имеют две



Фиг. 1. Каталитические волны в присутствии HCl при различных концентрациях хинина: *1* — остаточный ток (1N LiCl); *2* — $6{,}8 \cdot 10^{-3}$ N соляная кислота; *3* — *12* — кривые каталитического тока по возрастающей концентрации хинина



Фиг. 2. Каталитические волны, вызываемые хинином при различных концентрациях соляной кислоты: *1* — фон (1NLiCl); *2*—*11*—каталитические волны. Концентрация кислоты растет от *2* к *11*

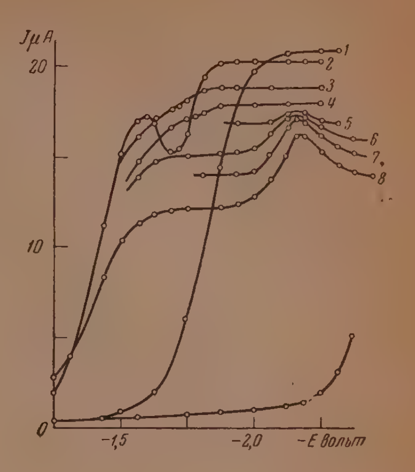
волны, из которых первая, расположенная при менее отрицательных потенциалах, соответствует каталитическому, а вторая — обычному разряду ионов водорода. Высота суммарной волны отвечает диффузионному току ионов водорода.

Опыты при постоянной концентрации HCl. На фиг. 1 изображены полярограммы, а в табл. 1 представлены данные нескольких опытов, проведенных при различных концентрациях хинина и близких значениях концентраций соляной кислоты.

Экспериментальные данные показывают, что предельный каталитический ток сначала быстро возрастает с увеличением концентрации хинина, затем рост тока замедляется и он стремится к определенному пределу. Нетрудно видеть, что этим пределом является величина диффузионного тока ионов водорода $\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0$. Следовательно, ограничение роста каталитической волны является диффузионным. При увеличении концентрации кислоты в растворе возрастает и предел, ограничивающий рост каталитического тока.

Если после достижения предела, связанного с диффузионным ограничением ионов водорода, продолжать увеличивать концентрацию хинина, то при более отрицательных потенциалах появляется новая волна (фиг. 3), напоминающая по виду каталитическую. Возможно, что эта волна об-

условлена каталитическим разрядом водорода, при котором донором протонов служат молекулы воды.



Фиг. 3. Появление второй каталитической волны, вызываемой хинином; концентрации хинина (c_x) в 10^{-4} M; соляной кислоты (c_{HCl}) в 10^{-3} M; $1 - c_{хин.} = 0$; $c_{HCl} = 3{,}27$; $2 - c_{хин.} = 1{,}1$; $c_{HCl} = 3{,}16$; $3 - c_{хин.} = 1{,}97$; $c_{HCl} = 2{,}91$; $4 - c_{хин.} = 2{,}83$; $c_{HCl} = 2{,}82$; $5 - c_{хин.} = 3{,}5$; $c_{HCl} = 2{,}60$; $6 - c_{хин.} = 4{,}67$; $c_{HCl} = 2{,}30$; $7 - c_{хин.} = 5{,}64$; $c_{HCl} = 2{,}14$; $8 - c_{хин.} = 7{,}36$; $c_{HCl} = 1{,}78$

Таблица 1

Зависимость предельного каталитического тока от концентрации хинина

Концентрации: хинина в 10^{-6} M	Концентрации: HCl в 10^{-3} M	i * опытн. в μA	$\varkappa_{DH^+}$ $[DH^+]_0$ в μA	i рассчит. в μA	Концентрации: хинина в 10^{-6} M	Концентрации: HCl в 10^{-3} M	i опытн. в μA	$\varkappa_{DH^+}$ $[DH^+]_0$ в μA	i рассчит. в μA
1,36	3,65	4,2	22,3	4,34	1,41	6,78	5,42	41,3	5,32
2,72	3,63	8,5	22,1	7,92	3,10	6,71	11,6	40,9	12,3
4,06	3,59	11,4	21,9	11,1	4,43	6,69	16,3	40,7	16,5
5,40	3,57	12,5	21,8	13,0	6,34	6,64	19,4	40,4	20,7
6,70	3,53	14,5	21,6	14,2	8,50	6,55	24,0	39,9	24,0
9,30	3,48	15,6	21,2	15,7	11,1	6,47	26,3	39,4	26,6
11,8	3,42	16,3	20,9	16,5	16,5	6,29	29,1	38,3	29,4
14,3	3,37	16,8	20,5	16,9	21,5	6,13	29,8	37,4	30,2
28,0	3,28	17,0	20,0	17,1	26,5	5,98	30,6	36,5	31,1
1,6	3,21	17,1	19,6	17,3	36,0	5,74	31,8	35,0	31,3

* i — предельный каталитический ток.

Опыты при постоянной концентрации хинина. На фиг. 2 представлены полярограммы и в первых столбцах табл. 2 приведены экспериментальные данные, полученные при различных концентрациях кислоты и приблизительно постоянной концентрации катализатора.

Опытные данные показывают, что каталитический ток увеличивается сначала пропорционально росту концентрации кислоты, затем скорость возрастания тока замедляется и, наконец, при достаточно высокой концентрации кислоты он стремится к некоторому пределу, определяемому концентрацией катализатора. Чем выше концентрация катализатора, тем выше предел, ограничивающий каталитический ток, и тем большая концентрация кислоты необходима для его достижения. Так как предел увеличения каталитического тока имеет место при сравнительно высоких

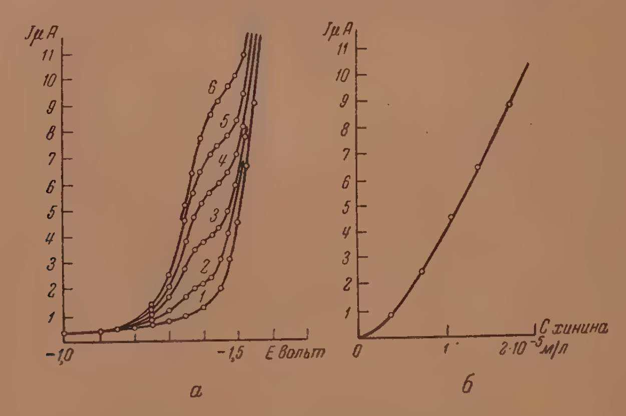
Таблица 2

Зависимость предельного каталитического тока от концентрации кислоты

Концентрации		i опытн. в μA	b в $\frac{л}{мМ}$	i рассчит. μA	Концентрации		i опытн. в μA	b в $\frac{л}{мМ}$	i рассчит. в μA
HCl в 10^{-3} *M*	хинина в 10^{-5} *M*				HCl в 10^{-3} *M*	хинина в 10^{-5} *M*			
0,47	3,30	1,12	3,0	1,36	0,46	7,90	1,59	2,9	1,75
0,95	3,29	3,74	1,0	3,83	1,09	7,86	4,4	0,76	4,57
1,45	3,27	5,6	0,54	5,36	3,09	7,70	13,4	0,71	13,4
1,93	3,26	7,2	0,44	6,57	4,50	7,60	18,5	0,61	17,7
2,90	3,23	8,9	0,62	8,50	5,96	7,48	22,1	0,62	21,4
3,93	3,20	10,4	0,64	10,0	7,46	7,37	22,4	0,85	24,3
4,96	3,14	11,5	0,64	11,1	8,95	7,23	25,6	0,76	26,9
6,93	3,10	12,7	0,67	12,5	10,2	7,12	26,9	0,77	28,3
9,12	3,05	13,3	0,71	13,3	11,5	7,03	28,4	0,75	29,5
16,8	2,78	13,3	0,78	14,25	14,1	6,85	30,1	0,76	31,4
—	—	—	—	—	26,5	6,66	30,7	0,77	32,6
—	—	—	—	—	23,0	6,15	30,5	0,80	33,6

значениях концентрации кислоты, то можно предположить, что это ограничение связано с заполнением свободной поверхности электрода ионами гидроксония, которые при малых концентрациях хинина не успевают каталитически разряжаться.

Опыты в присутствии 0,05 *N* HCl. На фиг. 4,*а* приведены полярограммы хинина в присутствии 0,05 *N* HCl, и на фиг. 4, *б* точками представлена зависимость величины предельного каталитического тока от концентрации хинина. Форма этой кривой несколько необычна: кривая имеет выпуклость, обращенную к оси абсцисс. Кривизна ее уменьшается с ростом концентрации катализатора, падая до нуля при достаточно высоких концентрациях, так что кривая переходит в прямую. Подобного рода зависимость величины тока от концентрации катализатора можно наблюдать и для других аминов, как это следует из рассмотрения графических данных Киркпатрика [3], но Киркпатрик не придал значения этому явлению и не упомянул о нем в тексте.



Фиг. 4. Предельный каталитический ток в присутствии 0,05 *N* HCl. *а*—полярограммы при различных концентрациях хинина (в 10^{-6} *M*); *1*—0; *2* — 3,55; *3* — 7,1; *4* — 10,6; *5* — 14,2; *6* — 17,7; *б* — зависимость $i_{пред.}$ от концентрации хинина

Обсуждение результатов

Введенные уравнения согласуются с результатами эксперимента при различных концентрациях хинина и соляной кислоты. Опытные данные позволяют оценить значения констант, входящих в полученные уравнения.

Опыты при высокой концентрации кислоты. Из равенств * (30) и [31] предыдущего сообщния [1] вытекает, что

$$rp = 2 / \varkappa_B. \tag{44}$$

Используя значение $\varkappa_B = 2{,}33$ μA·мМ/л, найденное из данных по электропроводности хинина [8], получим для величины rp значение 0,86 мМ/μA·л. При подстановке величины rp и экспериментальных значений i и $[K]_0$, приведенных на фиг. 4, в выражение (41) было получено несколько систем уравнений. Решение этих систем дало значения $Q^1 = 1030$ μA.л/мМ (при $[DH^+]_0 = 50$ мМ/л) и $r = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ мМ/л. Для величины p из уравнения (44) получено значение $7{,}8 \cdot 10^4$ $1/\mu$A.

Эти значения констант были использованы для построения теоретической кривой $i = f\,[K]_0$ по уравнению (42). Кривая изображена на фиг. 4, *б*.

Характер зависимости тока от концентрации хинина при малых ее значениях можно объяснить на основе изложенного выше [1] механизма образования каталитического тока. При очень низких концентрациях катализатора наиболее медленной стадией является процесс (III) взаимодействия незаряженных комплексов [1]. Из-за невысокой скорости их взаимодействия и сравнительно быстрого процесса образования доля незаряженных комплексов в общей поверхностной концентрации катализатора может быть довольно значительной. Эти комплексы представляют собой пассивную часть поверхностной концентрации катализатора, которая непосредственно не участвует в каталитическом процессе. Скорость превращения пассивной части катализатора в активную, т. е. скорость взаимодействия комплексов, зависит от квадрата их поверхностной концентрации. Эта скорость в основном и определяет величину каталитического тока при очень малых значениях $[K_0]$. При увеличении концентрации катализатора скорость взаимодействия комплексов возрастает быстрее, чем скорость их образования, и доля их в общей поверхностной концентрации быстро падает. Это приводит к тому, что более медленной стадией, определяющей величину каталитического тока, становится прямой процесс [I], скорость которого линейно зависит от активной части поверхностной концентрации катализатора. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора настолько снижает долю пассивной части, что ее величиной можно уже пренебречь по сравнению с общей поверхностной концентрацией. В этом случае зависимость величины каталитического тока от концентрации катализатора становится линейной (с коэффициентом пропорциональности Q').

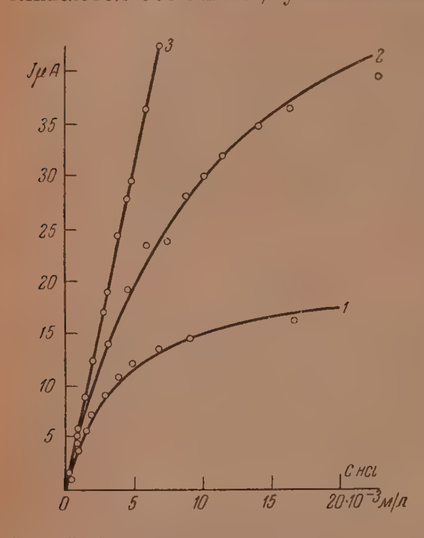
Зависимость величины предельного тока от концентрации кислоты. Зависимость предельных токов от концентрации донора протонов представлена на фиг. 5. Точки соответствуют экспериментально найденным значениям тока (см. табл. 2). Для каталитических волн точки линейно экстраполированы к одной концентрации хинина. Значения токов, расположенных на прямой, соответствуют высоте суммарной волны, т. е. величине диффузионного тока водорода. Наклон прямой дает значение $\varkappa_{DH^+} = 6{,}1$ μA·л/мМ для соляной кислоты в $1\,N$ LiCl (при $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}47$ мг$^{2/3}$·сек$^{-1/2}$). Совокупность точек, расположенных вблизи кривых, представляет найденную на опыте зависимость каталитического

* Нумерация формул общая для обоих сообщений.

тока от концентрации соляной кислоты. Теоретически эта зависимость дается выражением (33), которое довольно хорошо передает наблюдаемые факты.

При досточно низкой концентрации донора протонов кривые для каталитического предельного тока практически совпадают с прямой, выражающей зависимость диффузионного, некаталитического тока разряда ионов водорода от концентрации донора (фиг. 5).

Нетрудно видеть, что область концентраций донора, внутри которой сливаются обе линии, увеличивается с ростом концентрации катализатора. Это объясняется тем, что при невысокой концентрации донора все его частицы, достигающие поверхности электрода, «перерабатываются» катализатором. Очевидно, что чем выше концентрация катализатора, тем больший поток донора он сможет «переработать» целиком. При увеличении содержания донора в растворе величина каталитического тока становится меньше общего тока разряда ионов водорода. Это значит, что катализатор уже не успевает «перерабатывать» весь приходящий к электроду поток. При дальнейшем увеличении концентрации донора возрастание каталитического тока все более замедляется и, наконец, ток стремится к некоторому значению, определяемому концентрацией катализатора и его перерабатывающей способностью. Выражение (33) преобразуется сначала в (37) и, наконец, при дальнейшем увеличении концентрации $[DH^+]$ в — (34).



Фиг. 5. Зависимость предельных токов от концентрации соляной кислоты: *1—2* — каталитический ток при концентрации хинина $3{,}3\cdot10^{-5}$ *М* и $7{,}9\cdot10^{-5}$ *М* соответственно; *3* — диффузионный ток разряда водорода

Концентрация донора в растворе, при которой практически достигается предел возрастания каталитического тока, определяется значением коэффициента b. Величину b можно оценить из экспериментальных данных при подстановке их в (33). Для этого удобно выражение (33) несколько преобразовать. Обозначая

$$k_1 a_B a_{DH^+} sF = R \tag{45}$$

и принимая во внимание (40), получим:

$$i = \frac{\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0 R([K]_0 - r\sqrt{ip})}{\varkappa_{DH^+}(1 + b[DH^+]_0) + R([K]_0 - r\sqrt{ip})}. \tag{46}$$

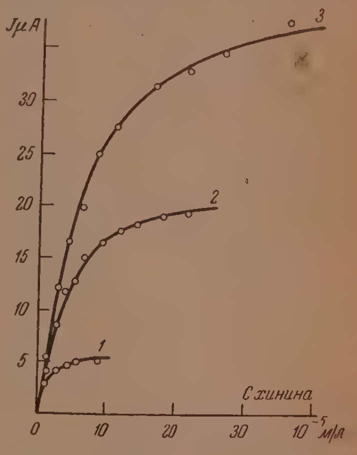
Из уравнения (46) находим:

$$b = \frac{R([K]_0 - r\sqrt{ip})(\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0 - i) - \varkappa_{DH^+}}{\varkappa_{DH^+}[DH^+]_0\cdot i} \tag{47}$$

При постановке в выражение (47) экспериментальных величин, приведенных в табл. 2, был получен ряд уравнений, которые позволили найти значения b и R. Величины b и R, найденные таким образом, не были строго постоянными. Они изменялись в некоторых пределах в зависимости от соотношения между концентрациями кислоты и хинина.

Для простоты можно принять, что расхождения в значениях b и R, определяемых по уравнению (47), вызваны переменным характером величины b. Тогда, подставляя среднее значение $b = 0{,}7$ л/мМ и значение $Q' = 1030$ μA·л/мМ (в 0,05 N HCl) в выражение (39) и принимая во внимание (36) и (45), найдем: $Q = 1060$ μA·л / мМ и $R = 740$ μA·л²/мМ². При подстановке величины R в (47) по опытным данным был найден ряд значений b для различных $[DH^+]_0$ / $[K]_0$. Эти величины приведены в четвертом стоблце табл. 2. При относительно высоких и низких концентрациях кислоты величина b несколько выше, чем в области средних концентраций, где она приблизительно постоянна. Повышение значения b обусловлено более низкой величиной каталитического тока, чем следует из выведенных нами уравнений.

Снижение величины каталитического тока при очень малой концентрации кислоты может быть объяснено следующим образом. Кроме диффузионных ограничений, учтенных при выводе уравнений константой $\varkappa_{DH^+}$, в случае каталитического процесса имеется еще дополнительный тормозящий фактор. Дело в том, что донору протонов недостаточно подойти к поверхности электрода, ему необходимо еще пройти некоторое расстояние по поверхности, прежде чем он достигнет молекулы катализатора. Эффект такого «скольжения» должен быть особенно заметен при низких концентрациях донора, когда наиболее медленной стадией, определяющей значение каталитического тока, является подача донора протонов к катализатору. При увеличении концентрации донора более медленной стадией становится скорость их переработки, и эффект скольжения становится незаметным.



Фиг. 6. Зависимость предельного каталитического тока от концентрации хинина; концентрация соляной кислоты в 10^{-3} M; *1* — 1,06; *2* — 3,65; *3* — 6,8

Некоторое возрастание величины b при высоких концентрациях кислоты можно объяснить тем, что в этом случае каждая молекула катализатора перерабатывает близкое к максимальному количество донора и, следовательно, выделяет большое количество молекулярного водорода. Водород, не успевая достаточно быстро уйти с электрода, затрудняет подход донора к катализатору.

Последний столбец табл. 2 содержит значения предельных токов, вычисленных по (46) при подстановке в него значений $R = 740$μA·л²/мМ² и $b = 0{,}7$ л/мМ. При этом, во избежание громоздких расчетов, под корень выражения (46) подставлялось округленное значение экспериментального тока. Из сравнения вычисленных и найденных на опыте значений тока видно, что расхождения между ними, несмотря на большие колебания в величине b, сравнительно невелики. Исключения составляют значения токов при малой концентрации кислоты.

Зависимость величины предельного тока от концентрации катализатора. На фиг. 6 представлена зависимость величины предельного тока от концентрации хинина. Точки соответствуют экспериментальным значениям (табл. 1), линейно экстраполированным к одной концентрации кислоты. Из рассмотрения рисунка видно, что ток при возрастании концентрации хинина стремится к определенному пределу, который, как уже указывалось, определяется скоростью подачи ионов водорода к молекулам катализатора на поверхности электрода. Этот же вывод следует из анализа уравнения (46). При увеличении концентрации катализатора

возрастает второй член знаменателя выражения (46), так что при достижении некоторой концентрации хинина можно пренебречь величиной первого члена по сравнению со вторым, тогда (46) дает: $i = \varkappa_{DH^+} [DH^+]_0$.

Как показывают расчеты, вычисленные значения токов (последняя графа табл. 1) согласуются с найденными экспериментально. Кривые, представленные на фиг. 6, построены по уравнению (46) при $R = 740\ \mu A \cdot л^2/мМ^2$ и $b = 0,7 л/мМ$. Точки, соответствующие экспериментальным данным, хорошо укладываются на эти кривые.

Об определении величины каталитического тока. Расчет показывает, что если за величину предельного каталитического тока принять не значение i_m, а его истинную величину i_1 (см. фиг. 1 предыдущего сообщения [1]), то колебания в величине b (при соответствующем значении R) значительно уменьшатся и совпадение вычисленных и найденных на опыте значений тока будет гораздо лучше. Довольно хорошее совпадение вычисленных и найденных значений тока достигается и в том случае, когда за величину предельного каталитического тока принято его значение $i_{ср.}$ на середине отрезка каталитической волны между максимумом и минимумом. Как видно из фиг. 1 [1], при потенциале, соответствующем $i_{ср.}$, волна *1* почти достигает своего максимального значения, а подъем волны *3* еще не наступил и ток соответствует «чистой» каталитической волне.

Величину $i_{ср.}$ легко измерить на опыте и, следовательно, можно использовать ее для аналитических целей, тогда как для определения величины i_1 требуется снять всю полярографическую кривую и произвести громоздкие расчеты. Таким образом, целесообразно за величину каталитического тока считать значение $i_{ср.}$

Оценка величин констант скоростей реакций. Из числовых значений суммарных констант можно вычислить некоторые входящие в них величины. Используя значения

$$R = 740\ \mu A \cdot л^2/мМ^2 = 740\ A \cdot л^2/мол.^2 \ \text{и}\ S = 3,38 \cdot 10^{-3}\ см^2,$$

получим

$$k_1 a_B a_{DH^+} = 2,0\ л^2/см^2\ мол. \cdot сек.$$

Для незаряженных частиц, таких как B и BH, можно принять a_B за толщину приэлектродного слоя [9], равную $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ л/см². Величина a_{DH^+} для ионов гидроксония на катоде должна быть на несколько порядков выше. Значение ее можно оценить следующим образом. Согласно (4) и (6):

$$a^*_{DH^+} = \frac{a_{DH^+}}{1 + b[DH^+]_0} = \frac{[DH^+]_s}{[DH^+]_0} \qquad (48)$$

$$a_{DH^+} = [DH^+]_s \frac{1 + b[DH^+]_0}{[DH^+]_0}.$$

При очень большой концентрации кислоты в растворе, когда можно принять, что поверхность электрода насыщена ионами гидроксония, соотношение (48) принимает вид:

$$a_{DH^+} = [DH^+]_{S\,(пред.)} \cdot b. \qquad (49)$$

Здесь $[DH^+]_{S\,(пред.)}$ — предельная поверхностная концентрация ионов гидроксония. Если принять, что ион гидроксония занимает площадь поверхности электрода в ~ 10 (Å)², то

$$[DH^+]_{S\,пред} \simeq 1 \cdot 10^{15} : 6 \cdot 10^{23} \simeq 1,6 \cdot 10^{-9}\ мол./см^2$$

и $a_{DH^+} \simeq 5 \cdot 10^{-7}$ л/см². Следовательно, k_1 имеет порядок $4 \cdot 10^{16}$ см²/мол. сек.

Из соотношения (31) можно оценить значение константы k_3.

Используя значение $p = 7{,}8 \cdot 10^4$ $^1/\mu A$ и считая $\varkappa_{BH} = \varkappa_B = 2{,}33$ $\mu A \cdot$ л/мМ, найдем, что $k_3 a^2_{BH} = 3 \cdot 10^2$ л²/см². мол. сек.

Если принять, что $a_{BH} = a_B = 1 \cdot 10^{-10}$ л/см², то величина k_3 будет иметь порядок $3 \cdot 10^{22}$ см²/мол.сек.

Таким образом, константа скорости образования молекулы водорода из комплексов хинина с Н-атомом в $\sim 10^6$ раз превышает константу скорости взаимодействия хинина с ионом гидроксония.

Как показывают результаты наших опытов с другими донорами протонов (например с NH_4^+) и различными катализаторами (семикарбазид, пиридин), а также данные упомянутых авторов [2, 3, 4], такой же, как и при катализе хинином характер зависимости величины предельного тока от состава раствора наблюдается во всех случаях. Поэтому можно предположить, что выдвинутые здесь положения отражают общие закономерности для каталитического тока на ртутном капельном электроде.

Пользуюсь случаем, выразить глубокую признательность проф. М. Б. Нейману за постоянное внимание к работе.

ВЫВОДЫ

1. На примере каталитической системы хинин — соляная кислота количественно проверены выведенные ранее [1] уравнения.

2. Из экспериментальных данных найдено, что величина константы скорости образования молекулы водорода из комплексов хинин — атом водорода в $\sim 10^6$ раз выше значения константы скорости взаимодействия хинина с ионами гидроксония.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 612 (1953).
2. И. М. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М., 1948.
3. H. F. Kirkpatrick, Quart. J. Pharm. Pharmac. 19, 526 (1946).
4. E. Knobloch, Coll. Czech. Chem. Commun. 12, 407 (1947).
5. K. Wiesner, Z. Elektrochem. 49, 164 (1943).
6. С. Г. Майрановский и М. Б. Нейман, ДАН 82, 93 (1952).
7. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб. 15, 1299 (1949).
8. Справочник физ. хим. и технол. величин, Техн. энциклопедия 7, М., 1931.
9. R. Brdička u. K. Wiesner, Naturwiss. 31, 247 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 5

В. П. БЛИДИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ: $LiCl - RbCl - H_2O$ и $LiCl - CsCl - H_2O$

В литературе отсутствует данные о совместной растворимости хлорида лития, как одного из наиболее легких металлов первой группы с хлоридами самых тяжелых из известных щелочных металлов — рубидия и цезия. Исследования химизма при взаимодействии вышеуказанных компонентов в водных растворах представляет теоретический и практический интерес.

Известно, что соединения лития сопутствуют соединениям рубидия и цезия в минералах, почвах, минеральных водах различного происхождения в довольно незначительных концентрациях как тех, так и других. Хлорид лития при взаимодействии со многими хлоридами двухвалентных металлов дает различного типа двойные гидратные соли. Воскресенская и Янатьева [1] при исследовании системы $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ получили соль состава $LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Бассет и Сандерсен [2] в системе $LiCl - CoCl - 2H_2O$ обнаружили несколько двойных солей типа: $LiCl \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$, $7LiCl \cdot 2CoCl_2 \cdot 18H_2O$, $3LiCl \cdot 2CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и в некотором интервале концентраций — твердые растворы. Исследованиями Бенрата [3, 4] установлено, что подобного же типа двойных солей LiCl образует с хлористыми солями никеля, марганца и меди.

Изучение данных систем интересно еще и тем, что соли рубидия и цезия образуют двойные соли с теми же металлами, которые реагируют с LiCl с образованием подобного типа двойных солей. Так, в солянокислых растворах они образуют двойные соли с хлоридами меди, железа, цинка, кадмия и марганца. Красивые призматические кристаллы темносинего и сиреневого цвета выделяются из водных растворов с хлористым кобальтом, как, например, $CoCl_2 \cdot RbCl \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2RbCl \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot CsCl \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2CsCl \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 3CsCl \cdot 2H_2O$ [5]. Известны в природе рубидиевые и цезиевый карналлиты $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CsCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, которые являются аналогами $LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. С другой стороны, исследованием системы $LiCl - BeCl_2 - H_2O$ Новоселовой и Сосновской [6] и изученных Блидиным [7] систем хлорида лития с хлоридами кальция, стронция и бария было установлено, что двойных гидратных солей в данных системах не обнаружено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных веществ: методы химического анализа и исследования

Хлористый литий готовился из чистого карбоната лития растворением его в соляной кислоте (х.ч.). Полученный после высушивания сухой продукт растворялся в спирте и затем упаривался на водяной бане до образования кристаллов хлористого лития. Соли рубидия и цезия после перекристаллизации были проверены аналитически и вполне отвечали химически чистым продуктам.

Хлор определялся как весовым методом, так и титрованием по Мору 0,01 N раствором $AgNO_3$. Рубидий и цезий определялись в виде хлороплатинатов при соблюдении тех же условий осаждения, какие применяются при определении калия. Литий определялся по разности из общей суммы хлоридов.

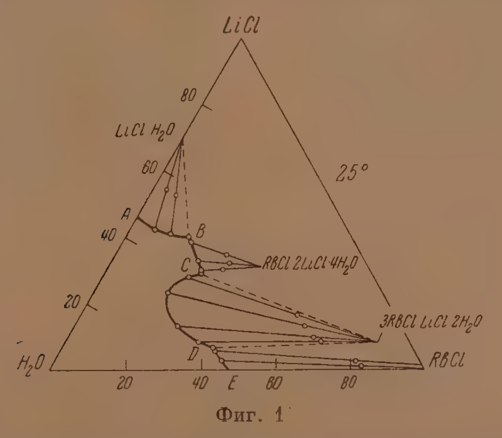
В целях получения наиболее достоверных данных, отвечающих поведению компонентов в растворах, нами проводились исследования изотерм при 25 и 40°. Исследования растворимости проводились в водном термостате с электрическим нагревом. Температура поддерживалась до ±0,1° и регулировалась толуоловым терморегулятором. Определение растворимости хлористого лития проводилось в реакционном сосуде с масляным затвором в присутствии возрастающих количеств хлоридов рубидия или цезия и, наоборот, брали насыщенные растворы солей рубидия или цезия, добавляли возрастающие количества хлористого лития, когда шли по направлению к исходной точке его растворимости при заданной температуре.

Размешивание раствора в сосудах производилось стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором. При непрерывном помешивании и постоянной температуре растворы в сосудах выдерживались до наступления равновесия жидкой и твердой фазами. Обычно равновесие наступало через 6—8 час., что подтверждалось результатами химического анализа нескольких проб. Жидкая фаза после отстаивания в реакционном сосуде отбиралась пипеткой в количестве от 0,3 до 0,5 г и помещалась в две предварительно взвешенные бюксы. Отобранные навески образцов растворяли в мерных колбах на 100 мл, затем в отдельности проводили анализ на хлор и соответственно рубидий или цезий.

Твердая фаза отбиралась серебряной ложечкой с тонкими отверстиями, которые служили фильтром, и производили анализ точно так же, как с жидкой фазой. Состав твердых фаз устанавливался методом «остатка» Шрейнемакерса [8]. Данные растворимости систем наносились на фазовые треугольники Розебума. Графическое изображение на диаграммах дано в весовых процентах.

Изотермы 25 и 40° системы $LiCl - RbCl - H_2O$

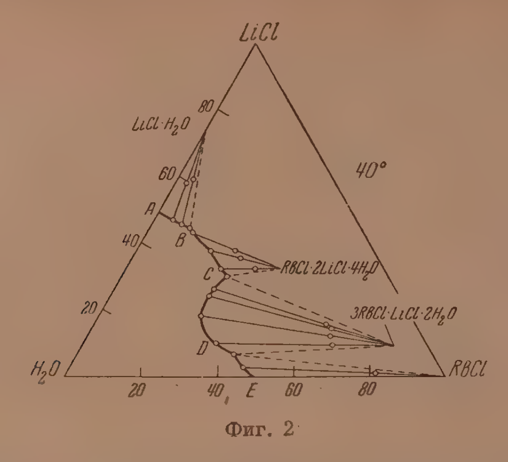
При исследовании данной системы, а также системы $LiCl - CsCl - H_2O$ было обнаружено, что по мере добавления к насыщенному раствору



Фиг. 1

$LiCl$ возрастающих количеств $RbCl$ или $CsCl$ вязкость растора увеличивалась до точек выпадения в твердую фазу чистых компонентов. Аналитические данные изотерм помещены в табл. 1 и 2 и представлены диаграммами (фиг. 1 и 2).

Изотермы 25 и 40° растворимости характеризуются наличием четырех ветвей и четырех твердых фаз: $LiCl \cdot H_2O$, $RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$, $3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ и $RbCl$.



Фиг. 2

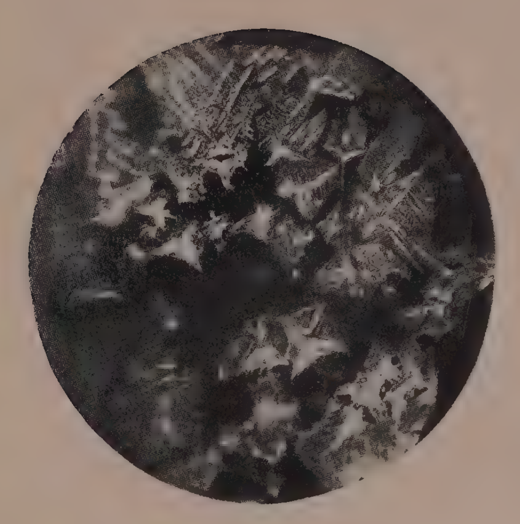
Таким образом, в результате наших исследований было обнаружено в данной системе два типа соединений: $RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ и $3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$. Первый тип соединения, обладая более значительной растворимостью,

Таблица 1

Изотерма 25° растворимости системы LiCl — RbCl — H_2O

№ точек	Количество в вес. %			Σ солей	Состав тверд. фазы в вес. %		Твердая фаза
	LiCl	RbCl	H_2O		LiCl	RbCl	
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	
2	43,50	6,47	50,03	49,97	54,31	3,62	$LiCl \cdot H_2O$
3	41,17	11,63	47,20	52,80	52,04	6,70	
4	40,52	15,86	43,62	56,38	—	—	$LiCl \cdot H_2O + RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ точка *B*
5	39,05	16,92	44,03	55,97	35,63	28,72	
6	33,60	21,86	44,54	55,46	32,20	31,13	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$
7	30,44	24,17	45,39	54,61	31,26	31,24	
8	29,08	25,21	45,71	54,29	—	—	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O + 3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ точка *C*
9	28,51	21,60	49,89	50,11	17,48	56,03	
10	26,65	19,52	53,83	46,17	15,64	58,15	
11	23,26	20,04	56,70	43,30	14,13	59,27	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
12	19,30	21,48	59,22	40,78	13,07	61,02	
13	12,98	27,45	59,57	40,43	10,10	64,78	
14	8,60	35,09	56,31	43,69	7,84	67,50	
15	6,75	39,87	53,38	46,62	—	—	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O + RbCl$ точка *D*
16	5,34	41,55	53,11	46,89	3,25	79,12	
17	2,60	44,17	53,23	46,77	1,68	81,53	RbCl
18	—	48,12	51,88	48,12	—	—	

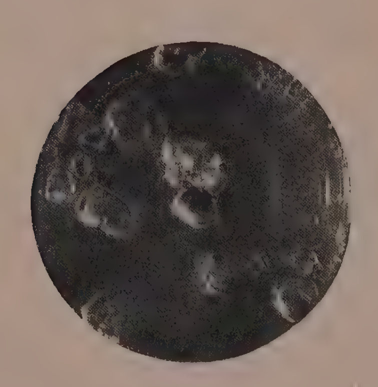
чем исходные компонеты, представляет собой форму табличатых кристаллов в виде розетковидных сростков (фиг. 3). Второй тип соединения $3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ по внешнему габитусу подходит к кристаллам ромбической сингонии (фиг. 4). Соединение $RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ обладает меньшей гигроскопичностью по сравнению с LiCl; в эфирно-спиртовой смеси разлагается в отличие от соединения $3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$, которое почти не разлагается указанной смесью.



Фиг. 3



Фиг. 4



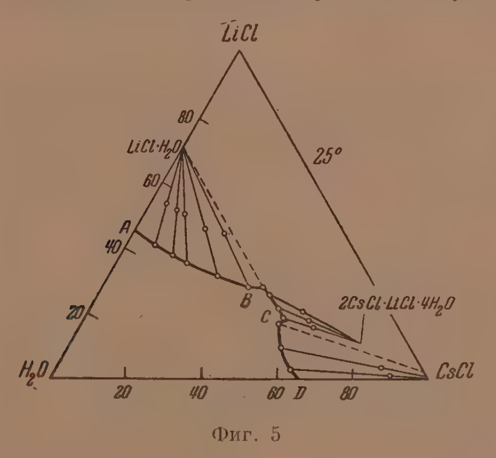
Фиг. 7

Таблица 2

Изотерма 40° растворимости системы $LiCl - RbCl - H_2O$

№ точек	Количество в вес. %			ε солей	Состав тверд. фазы в вес. %		Твердая фаза
	LiCl	RbC	H_2O		LiCl	RbCl	
1	47,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
2	46,68	3,47	49,85	50,15	58,72	1,68	$LiCl \cdot H_2O$
3	45,74	7,26	47,00	53,0	59,53	3,40	$LiCl \cdot H_2O$
4	45,13	9,51	45,36	54,64	—	—	$LiCl \cdot H_2O + RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ точка *B*
5	44,05	10,48	45,47	54,53	39,10	24,38	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$
6	38,02	18,24	43,74	56,26	36,05	27,12	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$
7	32,51	24,60	42,89	57,11	32,70	32,96	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$
8	30,22	27,14	42,64	57,36	—	—	$RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O + 3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ точка *C*
9	26,44	25,46	48,10	51,90	15,86	60,04	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
10	24,43	25,17	50,40	49,60	14,34	62,12	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
11	21,26	25,03	53,71	46,29	14,10	63,20	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
12	18,45	25,66	55,89	44,11	11,82	63,47	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
13	15,50	28,74	55,76	44,24	9,53	65,61	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
14	9,78	34,63	55,59	44,41	8,20	65,59	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$
15	7,34	40,12	52,54	47,46	—	—	$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O + RbCl$ точка *D*
16	2,50	45,26	52,24	47,76	1,50	80,83	RbCl
17	—	49,85	50,15	—	—	—	RbCl

Для проверки состава полученных соединений мы приготовляли синтетический раствор, отвечающий соединениям, помещали в сосуд и изотермически под разрежением подвергали испарению. Полученные кристаллы



Фиг. 5

быстро отжимали между листами фильтровальной бумаги и высушивали в эксикаторе над серной кислотой, распределив кристаллы на толстом слое фильтровальной бумаги, которая постепенно всасывала часть маточного раствора, не удаляемого простым отжиманием. При анализе кристаллов были получены следующие аналитические данные:

Найдено %: RbCl 42,86; LiCl 30,24; H_2O 26,90
$RbCl \cdot 2LCi \cdot 4H_2O$. Вычислено %: RbCi 43,54; LiCl 30,53; H_2O 25,93

Найдено %: RbCl 81,64; LiCl 9,94; H_2O 8,42
$3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$. Вычислено %: RbCl 82,23; LiCl 9,61; H_2O 8,16

Составы кратных точек изотерм как данной системы, так и LiCl — — CsCl — H_2O помещены в соответствующих таблицах (см. точки *B*, *C* и *D*). Эти узловые точки были определены интерполяцией при пересечении двух кривых.

Изотермы 25 и 40° системы LiCl — CsCl — H_2O

Данные растворимости исследуемой системы при 25 и 40° приведены в табл. 3, 4 и представлены диаграммами (фиг. 5 и 6).

Таблица 3

Изотерма 25° растворимости системы LiCl — CsCl — H_2O

№ точек	Количество в вес. %			ε солей	Состав тверд. фазы в вес. %		Твердая фаза
	LiCl	CsCl	H_2O		LiCl	CsCl	
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
2	42,24	5,52	52,24	47,76	55,04	2,46	
3	39,76	11,48	48,76	51,24	53,50	6,14	
4	36,38	16,54	47,02	52,92	52,09	8,97	
5	32,63	26,47	36,90	63,10	74,23	16,12	
6	29,81	36,71	33,48	66,52	46,92	21,50	
7	29,03	40,65	30,32	69,68	—	—	$LiCl \cdot H_2O + 2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ точка *B*
8	26,38	44,26	29,36	70,64	21,30	55,68	$2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$
9	21,48	47,65	30,87	69,13	17,05	60,03	
10	18,24	49,84	31,92	68,08	15,02	61,48	
11	15,86	51,92	32,22	67,78	—	—	$2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O + CsCl$ точка *C*
12	10,12	55,63	34,25	65,75	4,76	84,90	CsCl
13	3,50	61,48	35,02	64,98	1,57	89,07	
14	—	65,51	34,49	65,51	—	—	

Таблица 4

Изотерма 40° растворимости системы LiCl — CsCl — H_2O

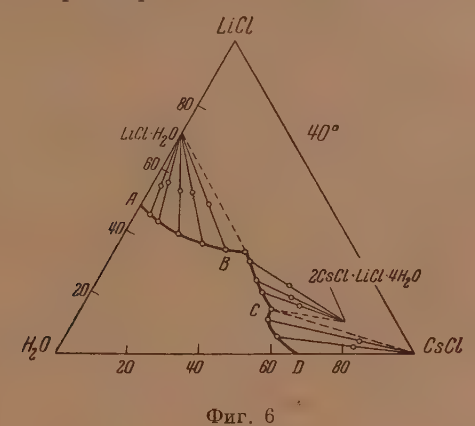
№ точек	Количество в вес. %			ε солей	Состав тверд. фазы в вес. %		Твердая фаза
	LiCl	CsCl	H_2O		LiCl	CsCl	
1	47,98	—	52,02	47,98	—	—	$LiCl \cdot H_2O$
2	46,04	3,91	30,05	49,95	55,53	2,46	
3	43,75	7,46	48,79	51,21	56,86	4,13	
4	40,02	14,63	45,35	54,65	54,42	8,01	
5	37,56	23,34	39,10	70,90	53,68	11,67	
6	35,71	30,12	34,17	65,83	51,06	17,81	
7	33,62	37,05	29,33	70,67	—	—	$LiCl \cdot H_2O + 2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ точка *B*
8	30,73	39,97	29,30	70,70	23,07	53,48	$2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$
9	24,49	45,83	29,68	70,32	19,93	55,88	
10	19,80	48,65	31,55	68,45	15,81	59,40	
11	15,67	52,24	32,02	67,91	—	—	$CsCl + 2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ точка *C*
12	12,46	53,68	33,86	66,14	4,61	82,45	CsCl
13	6,50	58,76	34,74	65,26	3,13	81,69	
14	—	67,40	32,60	67,40	—	—	

Изотермы 25 и 40° растворимости характеризуются наличием трех ветвей и трех твердых фаз $LiCl \cdot H_2O$, $2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ и CsCl. Полученное соединение типа $2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ с явно выраженным моноклинным габитусом (фиг. 7) обладает более повышенной растворимостью по сравнению с составляющими компонентами.

Данное соединение гигроскопично, хотя в меньшей степени, чем LiCl: разлагается эфирно-спиртовой смесью с выделением из раствора мелких кристаллов CsCl. Анализом кристалов $2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$ был установлен следующий состав:

Найдено %: CsCl 75,16; LiCl 9,52; H_2O 15,32
Вычислено %: CsCl 74,64; LiCl 9,39; H_2O 15,96

Необходимо отметить, что при изучении данной системы по мере добавления CsCl к насыщенному раствору LiCl вязкость раствора увеличивалась и в точках образования соединения происходил заметный переход твердой фазы в раствор.



Фиг. 6

ВЫВОДЫ

1. Изучены изотермы растворимости системы пти 25 и 40° LiCl — RbCl — H_2O и LiCl — CsCl — H_2O.

2. В первой системе обнаружены соединения типа $RbCl \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ и $3RbCl \cdot LiCl \cdot 2H_2O$; во второй системе обнаружено соединение типа $2CsCl \cdot LiCl \cdot 4H_2O$.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Воскресенская и О. К. Янатьева, Изв. АН СССР, серия хим. № 1, 97 (1937).
2. H. Basset a. J. Sandersen, J. Chem. Soc. **1932**, 1855.
3. H. Benraht, Z. anorg. Chem. **220**, 145 (1934).
4. H. Benraht, Z. anorg. Chem. **205**, 417 (1932).
5. Ф. М. Перельман, Рубидий и цезий, Изд. АН СССР, М.—Л, 1941.
6. А. В. Новоселова и И. Г. Сосновская, ЖОХ 21, 913 (1951).
7. В. П. Блидин, ДАН **84**, № 5 (1952).
8. J. Schreienemakers, Z. phys. Chem. **11**, 81 (1893).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Л. А. МУХАМЕДОВА

О РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ КАМФЕНИЛАНОВОГО АЛЬДЕГИДА С КЕТОНАМИ И СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

Получение камфениланового альдегида (I) изомеризацией окиси камфена [1] сделало сравнительно доступным этот альдегид для различных синтезов. В настоящем сообщении приводятся результаты реакций конденсации камфениланового альдегида с различными кетонами, уксусноэтиловым и ацетоуксусным эфирами. Продукт конденсации камфениланового альдегида с ацетоном (II) является изомером α- и β-iононов (III) и (IIIa)

(I) + $CH_3—CO—CH_3$ → (II)

(III) (IIIa)

и отличается от них тем, что за счет исчезновения двойной связи образуется внутренний эндометиленный мостик. Представляет интерес проследить, как будет влиять такое изменение структуры кетона на его запах. С этой целью были произведены синтезы изомера iононов кетона (II), а также его некоторых гомологов и аналогов *.

Конденсация камфениланового альдегида с ацетоном с применением в качестве конденсирующего средства этилата натрия приводит к полному осмолению. В присутствии же водной щелочи был получен продукт с т. кип. 139—140° (12 мм); n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9705, обладавший слабым камфарным запахом. Анализ его дал пониженные значения для углерода (на 1%), что могло объясняться присутствием в нем примеси соответствующего альдоля.

---

* Аналогичная работа была произведена в нашей лаборатории в 1938—1940 гг. Б. Ш. Хуснутдиновым. Б. Ш. Хуснутдинов погиб в Великой Отечественной войне, защищая Родину. После него остались лишь некоторые константы полученных соединений [2]. Описания опытов и условий реакции конденсации не сохранилось. Поэтому настоящую работу пришлось произвести заново.

Действительно, при перегонке полученного продукта с камфорсульфоновой кислотой было получено вещество, отвечающее по анализу составу $C_{13}H_{20}O$ и имевшее следующие константы: т. кип. 136—137° (11,5 мм); n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 0,9692; найдено MR 58,69; вычислено для $C_{13}H_{20}O$ $\overline{|=}$ MR 57,38; экзальтация 1,31. Полученный нами кетон (II) представляет маслянистую жидкость, слабо зеленовато-желтого цвета с запахом, напоминающим запах ионона с несколько другим оттенком. При действии семикарбазида был получен семикарбазон с т. пл. 176—177°. Выход кетона 43% от теоретического.

Для этого кетона Хуснутдинов дает следующие константы: т. кип. 137—139° (14 мм); n_D^{20} 1,5507; d_4^{20} 0,9721; MR_D 58,20; семикарбазон имеет т. пл. 164—165°. Очевидно, препарат Хуснутдинова не был свободен от альдоля.

Конденсация камфениланового альдегида с метилэтилкетоном в щелочной среде идет легко как в водном растворе щелочи, так и при действии этилата натрия. Выходы чистых продуктов в обоих случаях примерно одинаковы: 30% со щелочью и 33% с этилатом натрия. В обоих случаях был получен один и тот же продукт конденсации, содержавший небольшую примесь альдольной формы. Перегонка продукта над камфорсульфоновой кислотой позволила выделить продукт в чистом виде, отвечающий составу $C_{14}H_{22}O$, со следующими константами: т. кип. 142—144° (12 мм); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9632; найдено MR 62,99; вычислено для $C_{14}H_{22}O$ = MR 62,00; экзальтация 0,99. Кетон представляет маслянистую жидкость с запахом, напоминающим запах ионона. Хуснутдинов дал для этого кетона следующие константы: т. кип. 139—140° (12 мм); d_4^{20} 0,9608; n_D^{20} 1,4980; MR 62,90; семикарбазон имел т. пл. 200—201°.

Реакция конденсации камфениланового альдегида с метилэтилкетоном может дать два продукта (IV) и (IVa):

(IV)

(IVa)

По литературным данным [3], направление реакции конденсации альдегидов с гомологами ацетона зависит от применения различных конденсирующих агентов. Конденсация в кислой среде приводит к образованию продукта, когда в конденсации принимает участие метиленовая группа; щелочная среда дает продукт конденсации по метильной группе. По аналогии с этими работами полученному нами кетону следует придать строение (IV). Строение (IVa) следует считать менее вероятным.

Однако работы Наметкина, Исагулянца, Глаголевой и Хольмер [4] по исследованию направления конденсации цитраля с метлэтилкетоном показали, что направление реакции в щелочной среде зависит еще от того, применяется ли в качестве конденсирующего средства алкоголят или щелочь. При конденсации в присутствии алкоголята натрия имеет место конденсация с участием метильной группы, тогда как при применении щелочи реагирует метиленовая группа метилэтилкетона. Метилиононы при «метилконденсации» и «метиленконденсации» по физико-химическим константам отличаются друг от друга на незначительные величины, тогда как точки плавления их семикарбазонов резко различаются.

По аналогии с данными Наметкина, Исагулянца можно было бы ожидать, что направление реакции конденсации камфениланового альдегида с метилэтилкетоном будет различно в зависимости от применения щелочи

или алкоголята. Исследования показали, что полученные нами продукты в обеих реакциях идентичны. Идентичность их была подтверждена не только физическими константами, что в данном случае могло быть и не характерным, но и идентичностью семикарбазонов. В обоих случаях были получены семикарбазоны с т. пл. 193—194°; смешанная проба их депрессии температуры плавления не дала. Эти данные показывают, что направление реакции в обоих случаях одно и то же. Определение строения кетона нами не производилось. Как было сказано выше, по аналогии с другими работами, более вероятной является конденсация с участием метильного радикала метилэтилкетона.

Ацетофенон и камфенилановый альдегид не взаимодействуют в присутствии водной щелочи. Реакция конденсации была проведена под действием этилата натрия. Полученный в результате продукт, после перегонки над камфорсульфоновой кислотой, имел следующие константы: т. кип. 175—176° (3 мм); n_D^{20} 1,5585; d_4^{20} 1,0365; найдено *MR* 79,18; вычислено для $C_{18}H_{22}O$ $|^{=}_{4}$ *MR* 76,87; экзальтация 2,31. Выход чистого продукта составил 42% от теоретического.

Полученный кетон — камфенилальацетофенон (V) — густая маслянистая жидкость зеленовато-желтого цвета, обладающая слабым пряным запахом. Семикарбазон его имел т. пл. 167—169°.

(V) (VI)

Камфенилановый альдегид и окись мезитила легко конденсируются при действии этилата натрия. Чистый кетон — камфенилальмезитилоксид (VI) — имел следующие константы: т. кип. 131—133° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 0,9627; найдено *MR* 73,36; вычислено для $C_{16}H_{24}O$ $|^{=}_{2}$ *MR* 70,76; экзальтация 2,60. Кетон представляет густую маслянистую жидкость со слабым пряным запахом.

Конденсация камфениланового альдегида с метилгептеноном проходит очень легко в присутствии этилата натрия. Полученный в результате реакции кетон после перегонки над камфорсульфоновой кислотой имел следующие константы; т. кип. 166—167° (5 мм); n_{20}^{D} 1,5060; d_{4}^{20} 0,9496; найдено *MR* 81,49; вычислено для $C_{18}H_{28}O$ $|^{=}_{2}$ *MR* 80,00; экзальтация 1,49. Исследования строения кетона в смысле выбора между формулами (VII) и (VIIa) не производилось. Кетон представляет маслянистую жидкость желтого цвета со слабым пряным запахом. Выход чистого продукта 37% от теоретического. Семикарбазон кетона имел т. пл. 152—153°.

(VII) (VIIa)

Камфенилановый альдегид легко конденсируется с уксусноэтиловым эфиром и ацетоуксусным эфиром. Продукт конденсации с уксусноэтиловым эфиром (VIII) имел следующие константы: т. кип. 140—142° (10 мм); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 0,9893; найдено *MR* 64,85; вычислено для $C_{14}H_{22}O_2$ $|^{=}$ *MR* 63,64; экзальтация 1,21. Эфир представляет маслянистую жидкость со слабым запахом. Выход эфира 51,3% от теоретического.

Конденсация камфениланового альдегида с ацетоуксусным эфиром роводилась в присутствии пиперидина. Продукт конденсации (IX) имел ледующие константы: т. кип. 137—138,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,0238; айдено *MR* 74,64; вычислено для $C_{16}H_{24}O_3$ = *MR* 72,89; экзальтация 75. Эфир (IX) представляет жидкость со слабым приятным запахом. ыход чистого продукта составляет 46% от теоретического.

(VIII) (IX)

ри действии на камфенилальацетоуксусный эфир (IX) семикарбазида ыл получен продукт с т. пл. 157—159°, по анализу отвечающий не семи-арбазону кетоэфира (IX), а пиразолоновому производному (X), происхо-ящему за счет отщепления молекулы спирта от семикарбазона:

(X)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Камфенилановый альдегид, употреблявшийся нами в качестве сходного продукта, был получен путем изомеризации окиси камфена ромистым цинком; окись камфена в свою очередь получалась из камфена кислением гидроперекисью ацетилена в эфирном растворе. Температура ипения камфенилановото альдегида 84° (12 мм); т. пл. 65—67°.

Конденсация камфениланового альдегида с ацетоном

К смеси из 25 г альдегида, 37 г ацетона и 300 мл воды прилито 50 мл *N* раствора едкого натра. Реакционная смесь взбалтывалась на машине течение 32 час. После нейтрализации винной кислотой смесь была экстра-ирована эфиром, эфирная вытяжка высушена прокаленным сульфатом атрия. После отсасывания эфира при небольшом разрежении остаток ыл разогнан в вакууме из колбы Арбузова. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 80—127° (12 мм); 10 г; n_D^{20} 1,4845

Фр. II, т. кип. 127—139° (12 мм); 2,5 г; n_D^{20} 1,5000

Фр. III, т. кип. 139—140° (12 мм); 13,5 г; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9705

Остаток 1 г смолы

апах фракции III — камфарный.

Из фракций II и III после второй разгонки с кристалликом камфор-ульфоновой кислоты был выделен чистый продукт с т. кип. 136—137° 1,5 мм); n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 0,9692; найдено *MR* 58,69; вычислено для $C_{13}H_{20}O$ = *MR* 57,38; экзальтация 1,31. Продукт реакции представляет маслянистую идкость слабо зеленовато-желтого цвета с запахом, напоминающим за-ах ионона с несколько другим оттенком.

Найдено %: C 80,83; 80,72; H 10,39; 10,30
$C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: C 81,17; H 10,48

Получение семикарбазона

К раствору 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г уксуснокислого натрия в небольшом количестве воды был прибавлен продукт конденсации ацетона с камфенилановым альдегидом в количестве 1,7 г и прибавлен чистый метиловый спирт до растворения продукта. При взбалтывании примерно через 1/2 часа выпал семикарбазон, который был отфильтрован, промыт водой и высушен. Вес сырого продукта составил 2,8 г. После трех перекристаллизаций попеременно из этилового и метилового спирта семикарбазон плавился при 176—177°. Четвертая перекристаллизация температуры плавления не изменила.

Найдено %: N 16,92
$C_{14}H_{23}ON_3$. Вычислено %: N 16,86

Конденсация камфенилановогo альдегида с метилэтилкетоном

Взято в реакцию 20 г альдегида, 36 г метилэтилкетона, 300 мл воды и прилито 50 мл 2 *N* раствора едкого натра. Реакционная смесь взбалтывалась на машине в течение 50 час. После нейтрализации винной кислотой смесь проэкстрагирована эфиром, эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия; после отсасывания эфира остаток разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 90—110° (16 мм); 6,5 г; n_D^{20} 1,4805
Фр. II, т. кип. 110—150° (16 мм); 1,4 г; n_D^{20} 1,4890
Фр. III, т. кип. 150—155° (16 мм); 10,7 г. n_D^{20} 1,4980
Остаток 0,7 г

Фракции II и III еще раз разгонялись в вакууме с камфорсульфоновой кислотой, причем в трубке холодильника были заметны капельки воды. После третьей разгонки выделен продукт конденсации в количестве 8,2 г со следующими константами: т. кип. 142—144° (12 мм); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9632; найдено *MR* 62,99; вычислено для $C_{14}H_{22}O|\overline{=}$ *MR* 62,00; экзальтация 0,99. Продукт реакции представляет маслянистую жидкость слабо зеленовато-желтого цвета с запахом, напоминающим запах ионона.

Найдено %: C 81,17; H 10,77
$C_{14}H_{22}O$ Вычислено %: C 81,52; H 10,75

Реакция была повторена в других условиях. К смеси из 18 г альдегида и 10 г метилэтилкетона прибавлялся раствор 2 г металлического натрия в 40 мл этилового спирта. Температура реакционной смеси поднялась до 43°. Раствор окрасился в темнокрасный цвет. Через 3 мин. раствор был нейтрализован винной кислотой, разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка сушилась сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме из колбы Арбузова. Получено:

Фр. I, т. кип. 89—140° (11,5 мм); 4,5 г
Фр. II, т. кип. 140—143,5° (11,5 мм); 3,7 г; n_D^{20} 1,4980
Фр. III, т. кип. 143,5—148° (11,5 мм); 7,7 г; n_D^{20} 1,4990
Остаток 3,8 г

Из фракций II и III при следующей перегонке с кафморсульфоновой кислотой был выделен продукт конденсации в количестве 8 г со следующими константами: т. кип. 140—142° (10,5 мм); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9630.

Получение семикарбазона

Взято 1 г солянокислого семикарбазида, 1,5 г уксуснокислого натрия, 1,8 г продукта конденсации камфениланового альдегида с метилэтилкетоном, полученного в водном растворе щелочи. Через 20 мин. выпал семикарбазон. Вес сырого семикарбазона 2,9 г. После четырех перекристаллизаций из этилового и метилового спиртов семикарбазон плавился при 193—194°. Пятая перекристаллизация температуры плавления не изменила.

Аналогичным образом был получен семикарбазон также из продукта конденсации, полученного с алкоголятом натрия, с т. пл. 193—194°. Температура плавления смешанной пробы из этих двух семикарбазонов депрессии не дала.

(3 I)
Найдено %: N 15,97
$C_{15}H_{25}ON_3$. Вычислено %: N 15,95

Конденсация камфениланового альдегида с ацетофеноном

Взято 20 г альдегида, 63 г ацетофенона, 250 мл воды и к полученной смеси прилито 40 мл $2N$ раствора едкого натра. Все взбалтывалось на машине в течение 40 час. Реакционная смесь затем была нейтрализована винной кислотой, проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой сушился прокаленным сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме. Все перегналось при 85—87° (12 мм), что соответствует температуре кипения исходных альдегида и ацетофенона.

К смеси непрореагировавших исходных продуктов было прибавлено 2 г металлического натрия в 40 мл этилового спирта. Произошло разогревание до 35°. Через 5 мин. раствор был нейтрализован винной кислотой, разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирный слой высушен прокаленным сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме.

Фр. I, т. кип. 90—204° (12 мм); 4 г
Фр. II, т. кип. 204—210° (12 мм); 17,7 г; n_D^{20} 1,5579

После второй разгонки был выделен продукт с т. кип. 186—188° (6 мм); n_D^{20} 1,5580; d_4^{20} 1,035. Разгонка с камфорсульфоновой кислотой дала продукт со следующими константами: т. кип. 175—176° (3 мм); n_D^{20} 1,5585; d_4^{20} 1,0365; найдено MR 79,18; вычислено для $C_{18}H_{22}O|\overline{=}_4$ MR 76,87; экзальтация 2,31. Продукт реакции представляет густую маслянистую жидкость зеленовато-желтого цвета со слабым пряным запахом.

(4)
Найдено %: C 85,24; H 9,10
$C_{18}H_{22}O$. Вычислено %: C 85,04; H 8,72

Получение семикарбазона

Взято 0,44 г солянокислого семикарбазида в метиловом спирте и 0,66 г уксуснокислого натрия в небольшом количестве воды и к смеси прибавлен продукт конденсации камфениланового альдегида с ацетофеноном в количестве 1 г и прибавлен метиловый спирт до растворения. Через 5 мин. выпал осадок семикарбазона, который был отфильтрован, промыт водой и высушен. Вес сырого семикарбазона 0,7 г. После перекристаллизации из этилового спирта, из смеси бензола и этилового спирта, а затем еще раз из этилового спирта семикарбазон плавился при 167—169°. Четвертая перекристаллизация температуры плавления не изменила.

(4a)
Найдено %: N 13,90
$C_{19}H_{25}ON_3$. Вычислено %: N 13,49

Конденсация камфенилланового альдегида с окисью мезитила

К смеси из 20 г альдегида и 15 г окиси мезитила был прибавлен раствор 2 г металлического натрия в 40 мл этилового спирта. Температура повысилась до 40°. Через 3 мин. раствор нейтрализован винной кислотой, разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром; эфирный слой высушен сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. до 110° (7 мм); 8 г
Фр. II, т. кип. 110—152° (6 мм); 1,2 г; n_D^{20} 1,5150
Фр. III, т. кип. 152—156° (5 мм); 15 г; n_D^{20} 1,5180
Остаток 7,2 г смолистой массы

Фракция III была перегнана с камфорсульфоновой кислотой, затем в результате еще одной разгонки был выделен продукт в количестве 13 г со следующими константами: т. кип. 131—133° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5200, d_4^{20} 0,9627; найдено MR 73,36; вычислено для $C_{16}H_{24}O \overline{|}_2$ MR 70,76; экзальтация 2,60. Продукт конденсации представляет маслянистую жидкость желтого цвета со слабым пряным запахом.

Найдено %: C 82,30; H 10,51
$C_{16}H_{24}O$. Вычислено %: C 82,70; H 10,41

Конденсация камфенилланового альдегида с метилгептеноном

Взято в реакцию 15,5 г альдегида, 15 г метилгептенона. К полученной смеси прибавлен раствор 1,5 г металлического натрия в 35 мл этилового спирта. Температура повысилась до 45°. Через 3 мин. раствор был нейтрализован винной кислотой, разбавлен водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме.

Фр. I, т. кип. до 176° (12 мм); 8 г
Фр. II, т. кип. 176—187° (11,5 мм); 3 г; n_D^{20} 1,5043
Фр. III, т. кип. 187—189,5 (11,5 мм); 12,3 г; n_D^{20} 1,5050
Остаток 4,1 г смолы

Фракции II и III были перегнаны с камфорсульфоновой кислотой; повторная разгонка этих фракций дала продукт в количестве 9,8 г со следующими константами: т. кип. 166—167° (5 мм); n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 0,9496; найдено MR 81,49; вычилено для $C_{18}H_{28}O \overline{|}_2$ MR 80,0; экзальтация 1,49. Продукт конденсации представляет маслянистую жидкость желтого цвета с пряным запахом.

6 6a
Найдено %: C 83,37; 83,16; H 11,21; 10,98
$C_{18}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,01; H 10,84

Получение семикарбазона

Взято 0,77 г солянокислого семикарбазида, 1,15 г уксуснокислого натрия и 1,8 г продукта конденсации камфенилланового альдегида с метилгептеноном. Через час выпал осадок. Вес сырого семикарбазона 2,1 г. После трех перекристаллизаций из бензола и этилового спирта семикарбазон плавился при 152—153°. Четвертая перекристаллизация температуры плавления не изменила.

6б
Найдено %: N 13,32
$C_{19}H_{31}ON_3$. Вычислено %: N 13,23

Конденсация камфениланового альдегида с уксусноэтиловым эфиром

Взято 6 г металлического натрия. Натрий распылен под слоем сухого толуола; толуол слит и к натрию прилито 100 мл предварительно охлажденного до 0° уксусноэтилового эфира, содержащего 1 мл абсолютного спирта. При охлаждении снегом и энергичном перемешивании в течение часа прикапывался раствор камфениланового альдегида (20 г) в 20 мл уксусноэтилового эфира. После прибавления всего альдегида реакционная смесь энергично перемешивалась до тех пор, пока весь натрий не прореагировал. Затем было прибавлено 18 мл ледяной уксусной кислоты и смесь осторожно разбавлена водой. Слой уксусноэтилового эфира отделен, водный слой проэкстрагирован уксусноэтиловым эфиром. Соединенные вытяжки промыты 120 мл 6 N соляной кислоты, а затем промыты несколько раз водой и высушены сульфатом натрия. После отгонки растворителя на водяной бане остаток был разогнан в вакууме:

Фр. I, т. кип. до 125° (11 мм); 1 г
Фр. II, т. кип. 125—140° (11 мм); 3 г; n_D^{20} 1,4880
Фр. III, т. кип. 140—143° (11 мм); 16,9 г; n_D^{20} 1,4885
Остаток 4,7 г смолы

Из фракции III после второй разгонки выделен продукт конденсации в количестве 15 г со следующими константами: т. кип. 140—142° (10 мм); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 0,9893; найдено MR 64,85; вычислено для $C_{14}H_{22}O_2$ |= MR 63,64; экзальтация 1,21. Продукт, зеленовато-желтоватая жидкость со слабым приятным запахом.

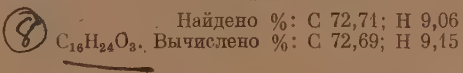
Найдено %: С 75,81; Н 9,82
$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75,62; Н 9,98

Конденсация камфениланового альдегида с ацетоуксусным эфиром

Взято 20 г альдегида и 17 г ацетоуксусного эфира и к полученной смеси при охлаждении до —10—15° прибавлено 1,5 г пиперидина. Смесь оставлена на холоде. Через 48 час. реакционная смесь была нейтрализована разбавленной серной кислотой, промыта водой и проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой высушен сульфатом натрия. После отсасывания эфира остаток был разогнан в вакууме.

Фр. I, т. кип. до 115° (12,5 мм); 4 г
Фр. II, т. кип. 115—168° (12,5 мм); 2,5 г; n_D^{20} 1,4807
Фр. III, т. кип. 168—172° (12,5 мм); 17 г; n_D^{20} 1,4882
Остаток 3,3 г

После двухкратной разгонки фракции III выделен продукт (15,9 г) со следующими константами: т. кип. 137—138,5° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,0238; найдено MR 74,64; вычислено для $C_{16}H_{24}O_3$ |= MR 72,89; экзальтация 1,75. Бесцветная жидкость с приятным запахом.


Найдено %: С 72,71; Н 9,06
$C_{16}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 72,69; Н 9,15

Получение семикарбазона

Взято 0,63 г солянокислого семикарбазида, 0,90 г уксуснокислого натрия и 1,5 г продукта конденсации камфениланового альдегида с ацетоуксусным эфиром. Через 2 часа выпал осадок. Вес продукта 1 г. Температура плавления после двух перекристаллизаций из спирта 157—159°.

Найдено %: N 12,32
$C_{17}H_{27}O_3N_3$. Вычислено %: N 13,07
$C_{14}H_{20}ON_2$. Вычислено %: N 12,06

ВЫВОДЫ

1. Проведена конденсация камфениланового альдегида с ацетоном, метилэтилкетоном, ацетофеноном, окисью мезитила и метилгептеноном. Продукты конденсации в случае ацетона и метилэтилкетона обладают запахом, напоминающим запах ионона. В случае других кетонов полученные продукты конденсации обладают слабым приятным пряным запахом.

2. Проведена конденсация камфениланового альдегида с уксусноэтиловым и ацетоуксусным эфирами. Получены соответствующие непредельные эфиры.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
18.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, ЖОХ 9, 255 (1939).
2. Б. Ш. Хуснутдинов, Ученые зап. Казан. гос. ун-та **100**, вып. 3, стр. 189 (1940).
3. G. Goldschmiedt u. K. Krezmar, Monatsh. **22**, 659 (1901); C. Harries u. G. H. Müller, Ber. **35**, 966 (1902).
4. С. С. Наметкин, В. И. Исагулянц и др., Синтезы душистых веществ. Сб., 1939, стр. 228. Пищепромиздат, Москва.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и Г. М. ВИНОКУРОВА

О РЕАКЦИЯХ ДИХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ С АЛКОГОЛЯТАМИ НАТРИЯ

Алкил-α-галоидметиловые эфиры известны давно. Дихлорметиловый эфир был получен в середине прошлого века хлорированием метилового спирта [1]. В последующие годы некоторые из алкил-α-галоидметиловых эфиров привлекли внимание Бутлерова [2]. Более детальному исследованию α-галоидметиловые эфиры были подвергнуты Тищенко [3], Генри [4] и Литтершайд и Тимме [5]. Основным путем получения алкилхлорметиловых эфиров является действие спирта и хлористого водорода на формальдегид [4].

В 1945 г. реакция хлорметилирования была применена для получения хлорметиловых эфиров различных гликолей [6, 7]. В случае гликолей реакция хлорметилирования проходит сложнее и сопровождается образованием также циклических формалей:

$$(CH_2)_n\langle{}^{OH}_{OH} + CH_2O = (CH_2)_n\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 + H_2O.$$

Целью настоящей работы являлось получение новых простых эфиров гликолей, которые начинают приобретать и некоторый практический интерес. Нами были получены дихлорметиловые эфиры этилен-, пропилен-1,2-, триметилен-, бутилен-1,3-гликолей и бутиндиола-1,4 и изучены их взаимодействие с метилатом, этилатом, изопропилатом, бутилатом и изобутилатом натрия. Дихлорметиловые эфиры пропиленгликоля-1,2 и триметиленгликоля были получены впервые. Константы полученных хлорметиловых эфиров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Дихлорметиловый эфир гликоля	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
Этиленгликоля	102—105 (23)	—	—	60
Пропиленгликоля-1,2	87—88 (12)	1,2206	1,4575	44,3
Триметиленгликоля	99—103 (14)	1,2254	1,4600	79,1
Бутиленгликоля-1,3	106,5—110 (13)	1,1824	1,4572	21,0
Бутиндиола-1,4	150—152 (14)	—	1,4920	55,6

При хлорметилировании этиленгликоля, триметиленгликоля и бутиндиола-1,4 нами были получены исключительно дихлорметиловые эфиры. В случае бутиленгликоля-1,3 был получен также циклический формаль.

Как показали работы Лихтенберже и Мартина [6] и Дюпона [7], при действии этилата натрия на хлорметиловые эфиры гликолей получаются диэтоксиметиловые эфиры гликолей. Реакция взаимодействия дихлорме-

тиловых эфиров гликолей с натриевыми алкоголятами спиртов проводилась нами в растворе соответствующего спирта и лишь в случае взаимодействия дихлорметилового эфира этиленгликоля с бутилатом и изобутилатом натрия проводилась также в отсутствие спирта в эфирной среде. В случае дихлорметиловых эфиров этиленгликоля, пропиленгликоля-1,2, бутиленгликоля-1,3, триметиленгликоля и бутиндиола-1,4 и метилата и этилата натрия реакция протекала нормально и были получены соответствующие метокси- и этоксиметиловые эфиры гликолей с выходами от 43 до 88%. Константы полученных эфиров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диалкоксиметиловые эфиры гликолей	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
$CH_3OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_3$	65—67 (15)	1,4033	1,0027	36,52	36,48	56,61
CH_3 $CH_3OCH_2OCH_2CHOCH_2OCH_3$	68—70 (14)	1,4045	0,9814	40,92	41,09	43,63
CH_3 $C_2H_5OCH_2OCH_2CHOCH_2OC_2H_5$	87—89 (14)	1,4103	0,9408	50,60	50,33	57,20
$CH_3OCH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2OCH_3$	62—63,5 (8)	1,4100	0,9946	40,85	40,09	42,95
$C_2H_5OCH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2OC_2H_5$ . . .	98,5—99 (15)	1,4130	0,9470	50,55	50,33	88,33
$CH_3OCH_2OCH — CH_2CH_2OCH_2OCH_3$ . . . CH_3	79—80 (12)	1,4120	0,9760	45,39	45,71	64,90
$C_2H_5OCH_2OCHCH_2CH_2OCH_2OC_2H_5$ . . . CH_3	101—102 (14)	1,4148	0,9387	54,93	54,95	72,73
$CH_3OCH_2OCH_2C{\equiv}CCH_2OCH_2OCH_3$ . . .	114—116 (13,5)	1,4417	1,0493	43,85	43,71	89,43

При взаимодействии хлорметиловых эфиров этиленгликоля, бутиленгликоля-1,3, пропиленгликоля-1,2, триметиленгликоля и бутиндиола 1,4 с алкоголятами натрия спиртов, начиная с изопропилового, наблюдались некоторые отклонения от нормальной реакции. В большинстве случаев, наряду с нормальным продуктом реакции, были выделены формали. При реакциях между хлорметиловым эфиром этиленгликоля с изобутиловым алкоголятом натрия, а также между хлорметиловым эфиром пропиленгликоля-1,2 с бутилатом натрия, помимо соответствующих формалей и полных эфиров гликолей, удалось выделить продукты, отвечающие по своим физико-химическим константам, а также по элементарному анализу моноалкоксиметиловым эфирам гликолей. Реакции же между хлорметиловым эфиром этиленгликоля и изопропилатом и бутилатом натрия протекали совершенно отлично от других. В результате первой реакции диизопропоксиметиловый эфир выделить не удалось совсем, но были получены ацеталь, моноизопропоксиметиловый эфир этиленгликоля и смесь высококипящих продуктов, которую разогнать не удалось. В результате реакции с бутилатом натрия, наряду с формалем и нормальным продуктом реакции, был выделен еще высококипящий продукт, отвечающий по своим физическим константам и анализу следующему веществу:

$$C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OC_4H_9.$$

Объясняя образование всех только что перечисленных аномальных продуктов, можно предположить, что последние являются результатом частичного алкоголиза получающихся нормальных продуктов реакции.

т. е. диалкоксиметиловых эфиров гликолей. Предположение о возможности частичного алкоголиза диалкоксиметиловых эфиров гликолей подтверждается некоторыми исследованиями Мамедова, проведенными еще в 1942 г. Мамедовым [8] было замечено, что эфиры метиленгликоля, даже в щелочной среде, подвергаются алкоголизу, при котором алкоксигруппа эфира замещается алкоксигруппой взятого спирта:

$$CH_2\begin{array}{l} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown OCH_3 \end{array} + C_4H_9OH \rightarrow CH_2\begin{array}{l} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown OC_4H_9 \end{array} + CH_3OH.$$

Однако проведенные нами опыты алкоголиза дибутоксиметилового эфира этиленгликоля, диэтоксиметилового эфира триметиленгликоля и диизобутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 в слабо щелочной среде к положительным результатам не привели. О большой устойчивости ацеталей по отношению к щелочным реагентам упоминает также Губен [9]. В слабо кислой среде алкоголиз эфиров гликолей идет гораздо легче и с количественным выходом. Это было замечено как Мамедовым, так и нами.

Алкоголиз диалкоксиметиловых эфиров гликолей можно представить следующей схемой:

$$\begin{array}{l} CH_2OCH_2Cl \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2Cl \end{array} + 2RONa \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OCH_2OR \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2OR \end{array} + 2NaCl; \quad (1)$$

$$\begin{array}{l} CH_2OCH_2OR \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2OR \end{array} + ROH \rightarrow CH_2\begin{array}{l} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2OR \end{array} \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2OR \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OCH_2OR \\ | \\ (CH_2)_x \\ | \\ CH_2OCH_2OR \end{array} \rightarrow ROH + \begin{array}{l} O-CH_2(CH_2)_xCH_2OCH_2OR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ O-CH_2(CH_2)_xCH_2OCH_2OR \end{array} \quad (3)$$

Таким путем можно объяснить образование всех побочных продуктов. Константы полученных эфиров представлены в табл. 3.

Следует отметить, что все продукты, представленные в таблице, за исключением изопропилаля, бутилаля, изобутилаля и дибутоксиметилового эфира этиленгликоля, получены нами впервые; константы последних полностью соответствуют константам, полученным Мамедовым для этих соединений.

Однако, наряду с этим, ряд данных, полученных в нашей работе, не согласуется с данными работ Мамедова. Последний, проводя синтез моноизобутоксиметилового эфира этиленгликоля по уравнению

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + ClCH_2OCH_2C_3H_7\text{-}i + NaOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OCH_2OC_4H_9\text{-}i \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O + NaCl$$

получил две фракции. Первая фракция, кипящая при 80—88° (11 мм); d_{20}^{20} 0,8399; n_D^{20} 1,4047, по его мнению, является продуктом дегидратации оксиэфира $CH_2\begin{array}{l} \diagup OC_4H_9\text{-}i \\ \diagdown OCH{=}CH_2 \end{array}$. В качестве подтверждения своего предполо-

Таблица 3

Продукты реакций	Т кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
$(i\text{-}C_3H_7O)_2CH_2$	117—120	1,3895	0,8206	38,09	37,81
$i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2CH_2OH$	79—80 (14)	1,4192	0,9771	35,18	34,72
$(н.\ C_4H_9O)_2CH_2$	66—67 (13)	1,4068	0,8397	46,88	47,05
$н.\ C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2$ $\rangle O$ $н.C_4H_9OCH_2$	132—134 (13)	1,4210	0,9247	64,16	64,18
$C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2O$ $\rangle CH_2$ $C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2O$	183—186 (13)	1,4302	0,9797	81,22	81,32
$(i\text{-}C_4H_9O)_2CH_2$	64 (25)	1,4005	0,8254	47,03	47,05
$i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OH$	89—90,5 (15)	1,4200	0,9492	39,34	39,46
$i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$ | $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$	124—125 (15)	1,4173	0,9185	64,47	64,18
$i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2$ | $i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH — CH_3$	101—102 (12)	1,4130	0,9170	59,82	59,57
$C_4H_9OCH_2OCH_2CHOH$ | CH_3	85—86 (9)	1,4250	0,9401	44,08	43,95
$C_4H_9OCH_2OCH_2CHOCH_2OC_4H_9$ | CH_3	142—143 (15)	1,4240	0,9131	69,27	68,80
$i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$ | $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH — CH_3$	129—131 (14)	1,4190	0,9062	68,97	68,80
$i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2$ $\rangle CH_2$ $i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2$	106—109 (13)	1,4160	0,9220	59,87	59,57
$C_4H_9OCH_2OCH_2$ $\rangle CH_2$ $C_4H_9OCH_2OCH_2$	136—138 (9)	1,4255	0,9199	69,00	68,81
$i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$ $\rangle CH_2$ $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$	120—123 (8)	1,4225	0,9117	69,19	68,81
CH_3 / $i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH$ $\rangle CH_2$ $i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2$	113—116 (11)	1,4170	0,9159	64,25	64,18
CH_3 / $C_4H_9OCH_2OCH$ $\rangle CH_2$ $C_4H_9OCH_2OCH_2$	152—154 (15)	1,4260	0,9163	73,26	73,42
CH_3 / $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH$ $\rangle CH_2$ $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2$	130—131,5 (8,5)	1,4235	0,9064	73,68	73,42
$i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2C$ ||| $i\text{-}C_3H_7OCH_2OCH_2C$	138—140 (13,5)	1,4398	0,9748	62,16	62,18
$C_4H_9OCH_2OCH_2C$ ||| $C_4H_9OCH_2OCH_2C$	155—158 (6)	1,4437	0,9574	71,53	71,39
$i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2C$ ||| $i\text{-}C_4H_9OCH_2OCH_2C$	145 (6)	1,4400	0,9506	71,53	71,39

жения Мамедов приводит данные измерения молекулярного веса вещества криоскопически в бензоле, анализа на двойную связь и элементарного анализа:

Найдено %: Br_2 0,2308; C 63,77; H 11,47; *M* 138,3
Вычислено %: Br_2 0,2123; C 64,71; H 10,77; *M* 130

Вторая фракция, кипящая при 110—118° (5 мм); d_{20}^{20} 0,9188; n_D^{20} 1,4165, рассматривается им как моноксиэтилизобутиловый эфир метиленгликоля или моноизобутоксиметиловый эфир гликоля: найдено *M* 150,37; *MR* 40,59; вычислено *M* 148; *MR* 39,33;

Найдено %: OH 12,3; C 56,75; H 11,59
Вычислено %: OH 11,48; C 57,00; H 10,8

У нас при рекации между дихлорметиловым эфиром этиленгликоля и изобутилатом натрия получались также два продукта со следующими константами:

1. Т. кип. 89—90,5° (15 мм); n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,9492; найдено *MR* 39,34; вычислено для $C_7H_{16}O_3$ *MR* 39,46

Найдено %: C 56,40; H 10,47
Вычислено %: C 56,75; H 10,81

2. Т. кип. 124—125° (15 мм); n_D^{20} 1,4173; d_4^{20} 0,9185; найдено *MR* 64,47; вычислено для $C_{12}H_{26}O_4$ *MR* 64,18

Найдено %: C 61,29; H 11,32
Вычислено %: C 61,53; H 11,11

Согласно молекулярной рефракции, а также элементарному анализу, мы установили, что продукт с т. кип. 89—90,5° (15 мм) является моноизобутоксиметиловым эфиром этиленгликоля, а продукт с т. кип. 124—125° (15 мм) — диизобутоксиметиловым эфиром этиленгликоля. Таким образом, при сравнении данных, полученных Мамедовым и нами, выясняется, что продукты, обладающие сходными физическими константами, мы принимаем за два различных соединения и константы нашего моноизобутоксиметилового эфира гликоля и Мамедова не соответствуют друг другу.

Изучение данных Мамедова и наших, относящихся к продуктам с т. кип. 110—118° (5 мм) и 124—125° (15 мм), невольно наталкивает на мысль, что мы здесь имеем дело с одним и тем же диизобутоксиметиловым эфиром этиленгликоля с той лишь разницей, что продукт Мамедова не был чистым. Действительно, широкий интервал температуры кипения продукта Мамедова (8°), а вследствие этого большое расхождение между теоретическими и практическими величинами молекулярной рефракции, а также данными анализов подтверждают высказанное предположение. Единственно, что вызывает недоумение — это наличие анализа на гидроксильную группу, приводимого Мамедовым. Причина несоответствия экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, с таковыми, полученными Мамедовым, может быть выяснена путем проверки данных Мамедова [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2

Дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 приготавливался путем хлорметилирования пропиленгликоля-1,2 по методике, разработанной Лихтенберже, Мартином, а также Дюпоном с сотрудниками [6, 7]. Кру-

глодонная колба, помещенная в охладительную смесь, загружалась 200 г пропиленгликоля и 155,8 г растертого в порошок полиоксиметилена. Смесь пропиленгликоля-1,2 и полиоксиметилена тщательно перемешивалась, а затем через нее пропускался ток сухого хлористого водорода. Хлористый водород пропускался до полного насыщения им реакционной смеси. Через 5—6 час. насыщения жидкость в колбе расслаивалась. Верхний водный слой сливался, а нижний сушился хлористым кальцием и разгонялся из арбузовской колбы. В результате разгонки был выделен дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 с выходом в 44—45%, т. кип. 87—88° (12 мм); d_4^{20} 1,2195; n_D^{20} 1,4592; найдено *MR* 39,03; вычислено для $C_5H_{10}O_2Cl_2$ *MR* 39,41.

Найдено %: Cl 41,20
$C_5H_{10}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 41,04

Дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 представляет собой прозрачную жидкость, дымящую на воздухе, обладающую резким запахом и слезоточивыми свойствами.

Получение дихлорметилового эфира триметиленгликоля

Дихлорметиловый эфир триметиленгликоля получался аналогичным способом, как и все другие подобные эфиры гликолей. 145, 5 г триметиленгликоля и 114,5 г полиоксиметилена смешивались, и через эту смесь пропускался ток сухого хлористого водорода. После того как было достигнуто полное насыщение реакционной смеси хлористым водородом, образовавшиеся два слоя разделялись. Нижний, состоящий из маслообразной жидкости, сушился хлористым кальцием и разгонялся из арбузовской колбы. В результате двукратной разгонки был получен искомый эфир с выходом в 79,10%, т. кип. 99—103° (12 мм); d_4^{20} 1,2254; n_D^{20} 1,4600; найдено *MR* 38,67; вычислено для $C_5H_{10}O_2Cl_2$ *MR* 38,31.

Найдено %: Cl 41,24
$C_5H_{10}O_2Cl_2$, Вычислено %: Cl 41,04

Дихлорметиловый эфир триметиленгликоля представляет собой тяжелую жидкость, слегка дымящую на воздухе, обладающую резким запахом и небольшими лакриматорными свойствами.

Действие метилата натрия на дихлорметиловый эфир этиленгликоля

В полулитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, наливалось 200 мл абсолютного метилового спирта, к которому добавлялось 14,5 г металлического натрия. После того как раствор метилата натрия был охлажден примерно до комнатной температуры, к нему прикапывалось при непрерывном перемешивании реакционной смеси 50 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. При прикапывании дихлорметилового эфира этиленгликоля тотчас же выпадал осадок хлористого натрия и наблюдалось разогревание реакционной смеси. Реакция заканчивалась при нагревании на водяной бане в течение часа. Затем хлористый натрий отфильтровывался, а фильтрат подвергался разгонке из колбы с видмеровской колонкой. В результате разгонок был выделен диметоксиметиловый эфир этиленгликоля с выходом в 56,61% и т. кип. 65—67° (15 мм); d_4^{20} 1,0027; n_D^{20} 1,4033; найдено *MR* 36,52; вычислено для $C_6H_{14}O_4$ *MR* 36,48

Найдено %: C 47,96; H 9,10
$C_6H_{14}O_4$. Вычислено %: C 48,00; H 9,33

Действие изопропилата натрия на дихлорметиловый эфир этиленгликоля

К приготовленному раствору изопропилата натрия из 8,6 г металлического натрия и 300 мл абсолютного изопропилового спирта прикапывалось при встряхивании колбы 30 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. Проведение опыта аналогично предыдущему. Нагревание на водяной бане производилось в течение часа. В результате многократных разгонок были выделены:

1. Изопропилаль с выходом в 24,49%, т. кип. 117—120°; d_4^{20} 0,8206; n_D^{20} 1,3895; найдено MR 38,09; вычислено для $C_7H_{16}O_2$ MR 37,81. По данным Мамедова т. кип. изопропилаля 118—119°; n_D^{20} 1,3865: d_4^{20} 0,8197.

2. Моноизопропоксиметиловый эфир гликоля: т. кип. 79—80° (14 мм); d_4^{20} 0,9771; n_D^{20} 1,4194; найдено MR 35,18, вычислено для $C_6H_{14}O_3$ MR 34,72

Найдено %: C 53,38; H 10,40
$C_6H_{14}O_3$. Вычислено %: C 53,73; H 10,44

3. Смесь высококипящих продуктов, которую не удалось разогнать.

Действие бутилата натрия на дихлорметиловый эфир этиленгликоля

Опыт 1. К раствору бутилата натрия, приготовленному из 8,6 г металлического натрия и 220 мл абсолютного бутилового спирта, прикапывалось при непрерывном встряхивании 30 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. Нагревание на масляной бане продолжалось в течение 1,5 часа. В результате разгонки продукта реакции был выделен бутилаль с выходом в 87,70%; т. кип. 66—67° (13 мм); d_4^{20} 0,8397; n_D^{20} 1,4068; найдено MR 46,88; вычислено для $C_9H_{20}O_2$ MR 47,05

Найдено %: C 67,19; H 12,49
$C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: C 67,5; H 12,5

Опыт 2. Реакция взаимодействия между бутилатом натрия и дихлорметиловым эфиром этиленгликоля была повторена и проведена в несколько измененных условиях. Алкоголят получался вспучиванием [11]. Реакция проводилась в эфирной среде следующим образом. К 53 г бутилата натрия в абсолютном эфире прикапывалось 45 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. При этом наблюдалось небольшое разогревание реакционной колбы. После окончания добавления α-хлорэфира реакцию продолжали проводить при нагревании на водяной бане в течение 10 час. Однако даже после такого продолжительного нагревания реакция в этом случае не прошла до конца. Чтобы освободиться от дихлорметилового эфира этиленгликоля, который неизбежно мешал бы при разгонке, содержимое колбы обрабатывалось водой, продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирная вытяжка сушилась хлористым кальцием и затем разгонялась. Были получены:

1. Бутилаль с выходом в 34, 73% и т. кип. 65—69,5° (15 мм); d_4^{20} 0,8378; n_D^{20} 1,4090; найдено MR 47,24; вычислено для $C_9H_{20}O_2$ MR 47,05.

2. Дибутоксиметиловый эфир этиленгликоля: т. кип. 132—134° (13 мм); d_4^{20} 0,9247; n_D^{20} 1,4210; найдено MR 64,16; вычислено для $C_{12}H_{26}O_4$ MR 64,18; выход 17,22%.

Найдено %: C 61,29; H 11,02
$C_{12}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 61,53; H 11,11

3. $C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OC_4H_9$ с выходом в 5,86% и со следующими константами: т. кип. 183—186° (13 мм); d_4^{20} 0,9797;

n_D^{20} 1,4302; найдено MR 81,22; вычислено для $C_{15}H_{32}O_6$ MR 81,32.

Найдено %: C 58,37; H 10,22
$C_{15}H_{36}O_6$. Вычислено %: C 58,44; H 10,38

Действие изобутилата натрия на дихлорметиловый эфир этиленгликоля

Опыт 1. Реакция проводилась обычным путем. К приготовленному раствору изобутилового алкоголята натрия, полученному из 14,4 г металлического натрия и 200 мл абсолютного изобутилового спирта, прибавлялось 50 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. Реакция заканчивалась при нагревании на масляной бане в течение 3 час. В результате разгонки продукта реакции были получены:

1. Изобутилаль с выходом в 70,15% и т. кип. 63—64° (25 мм); d_1^{20} 0,8254; n_D^{20} 1,4005; найдено MR 47,03; вычислено для $C_9H_{20}O_2$ MR 47,05

Найдено %: C 66,99; H 12,15
$C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: C 67,5; H 12,5

Согласно литературным данным, изобутилаль имеет т. кип. 164,3°; n_D^{20} 1,4020 [12].

2. Моноизобутоксиметиловый эфир этиленгликоля (7,7 г), т. кип. 89—90,5° (15 мм); d_4^{20} 0,9492; n_D^{20} 1,4200; найдено MR 39,34; вычислено для $C_7H_{16}O_3$ MR 39,46.

Найдено %: C 56,40; H 10,47
$C_7H_{16}O_3$. Вычислено %: C 56,75; H 10,81

3. Диизобутоксиметиловый эфир этиленгликоля 7,2 г., т. кин. 124—125° (15 мм); d_4^{20} 0,9185; n_D^{30} 1,4173; найдено MR 64,47; вычислено для $C_{12}H_{26}O_4$ MR 64,18.

Найдено %: C 61,29; H 11,32
$C_{12}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 61,53; H 11,11

Опыт 2. Реакция взаимодействия изобутилата натрия и дихлорметилового эфира этиленгликоля была повторена и проведена в измененных условиях. Алкоголят получался вспучиванием. К 53 г изобутилата натрия в эфире прикапывалось 50 г дихлорметилового эфира этиленгликоля. После того как весь хлорэфир был прибавлен, реакционная колба подвергалась нагреванию на водяной бане в течение 10 час. Однако и в этом случае реакция полностью не прошла. Поэтому, чтобы гидролизовать непрореагировавший α-хлорэфир, содержимое колбы обрабатывалось водой, а продукты реакции экстрагировались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась хлористым кальцием, эфир отгонялся, а остаток разгонялся из колбы с видмеровской колонкой. Было получено: 19,8 г изобутилаля с т. кип. 59—64° при 21 мм; n_D^{20} 1,4010 (литературные данные: т. кип. 164,3°; n_D^{20} 1,4020 [12]) и 8 г диизобутоксиметилового эфира этиленгликоля с т. кип. 119—121° (12 мм); d_4^{20} 0,9160; n_D^{30} 1,4179; найдено MR 64, 37; вычислено для $C_{12}H_{26}O_4$ MR 64,18. При разгонке высококипящей фракции выделить вещество в чистом виде не удалось.

Действие метилата натрия на дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2

Взято 10,2 г металлического натрия, 200 мл абсолютного метилового спирта и 30 г дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2. Нагревание

на водяной бане продолжалось 1 час. В результате реакции был получен диметоксиметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 с выходом в 43,63% и т. кип. 68—70° (14 мм); d_4^{20} 0,9814; n_D^{20} 1,4045; найдено *MR* 40,92; вычислено для $C_7H_{16}O_4$ *MR* 41,09.

Найдено %: C 51,31; H 9,94
$C_7H_{16}O_4$. Вычислено %: C 51,22; H 9,75

Действие этилата натрия на дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2

К 15,7 г этилата натрия в 250 мл абсолютного спирта прикапывалось 20 г дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2. Нагревание на водяной бане продолжалось час. В результате реакции был получен диэтоксиметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 с выходом 57,20% и т. кип. 87—89° (14 мм); d_4^{20} 0,9408; n_D^{20} 1,4103; найдено *MR* 50,60; вычислено для $C_9H_{20}O_4$ *MR* 50,33.

Найдено %: C 56,10; H 10,52
$C_9H_{20}O_4$. Вычислено %: C 56,25; H 10,41

Полученный эфир представляет собой прозрачную жидкость с приятным слабым запахом.

Действие изопропилата натрия на дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2

Реакция проводилась с 15 г дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2 и 14,2 г изопропилового алкоголята натрия. Нагревание на водяной бане продолжалось в течение часа. В результате реакции был получен диизопропоксиметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 с выходом в 54,73%; т. кип. 101—102° (12 мм); d_4^{20} 0,9170; n_D^{20} 1, 4130; найдено *MR* 59, 82; вычислено для $C_{11}H_{24}O_4$ *MR* 59,57.

Найдено %: C 59,63; H 10,83
$C_{11}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 60,00; H 10,90

Действие бутилата натрия на дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2

Взято 30 г дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2 и 33,3 г бутилата натрия. Нагревание на масляной бане продолжалось в течение часа. В результате реакции было получено 3 вещества:

1. 10,3 г бутилаля с т. кип. 47—48° при 4 мм; d_4^{20} 0,8378; n_D^{20} 1,4090; найдено *MR* 47,24; вычислено для $C_9H_{20}O_2$ *MR* 47,05.

2. 7 г монобутоксиметилового эфира пропиленгликоля-1,2 с т. кип. 85—86° (9 мм); d_4^{20} 0,9401; n_D^{20} 1,4250; найдено *MR* 44,08; вычислено для $C_8H_{18}O_3$ *MR* 43,95.

Найдено %: C 59,33; H 11,23
$C_8H_{18}O_3$. Вычислено %: C 59,25; H 11,11

3. 14 г. дибутоксиметилового эфира пропиленгликоля-1,2 с т. кип. 142—143° (15 мм); d_4^{20} 0,9131; n_D^{20} 1,4240; найдено *MR* 69,27; вычислено для $C_{13}H_{28}O_4$ *MR* 68,80.

Найдено %: C 62,68; H 11,24
$C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 62,9; H 11,29

Действие изобутилата натрия на дихлорметиловый эфир пропиленгликоля-1,2

Реакция проводилась аналогично всем вышеописанным. Было взято 20 г дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2 и 22,19 г изобутилата натрия. Нагревание на масляной бане продолжалось в течение часа. В результате реакции было получено 9 г изобутилаля с т. кип. 48—52° при 13 мм; n_D^{20} 1,4020; 12,2 г диизобутоксиметилового эфира пропиленгликоля-1,2 с т. кип. 127—128° при 14 мм; d_4^{20} 0,9062; n_D^{20} 1,4190; найдено *MR* 68,97; вычислено для $C_{13}H_{28}O_4$ *MR* 68,80.

Найдено %: C 62,80; H 11,04
$C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 62,90; H 11,29

Действие метилата натрия на дихлорметиловый эфир триметиленгликоля

Реакция проводилась аналогично всем предыдущим реакциям. К 18,7 г метилата натрия в 200 мл абсолютного метилового спирта прикапывалось 30 г хлорэфира. Нагревание продолжалось в течение 30 мин. В результате реакции было получено 12,2 г диметоксиметилового эфира триметиленгликоля с т. кип. 79° (16 мм); d_4^{20} 0,9946; n_D^{20} 1,4100; найдено *MR* 40,85; вычислено для $C_7H_{16}O_4$ *MR* 41,09.

Найдено %: C 50,96; H 9,85
$C_7H_{16}O_4$. Вычислено %: C 51,22; H 9,75

3,5 г триметиленгликоля с т. кип. 98—100° при 8 мм; d_4^{20} 1,049; n_D^{20} 1,4370; найдено *MR* 18,91; вычислено для $C_3H_8O_2$ *MR* 19,10.

Действие этилата натрия на дихлорметиловый эфир триметиленгликоля

К 15,72 г этилата натрия в 300 мл абсолютного этилового спирта прикапывалось 20 г дихлорметилового эфира триметиленгликоля. Нагревание на водяной бане продолжалось в течение 1,5 часа. После отделения хлористого натрия фильтрат подвергался разгонке в вакууме. В результате реакции был получен диэтоксиметиловый эфир триметиленгликоля с выходом в 88,33% и т. кип. 97—98,5° (14 мм); d_4^{20} 0,9470; n_D^{20} 1,4130; найдено *MR* 50,55; вычислено для $C_9H_{20}O_4$ *MR* 50,33.

Найдено %: C 56,13; H 10,54
$C_9H_{20}O_4$. Вычислено %: C 56,25; H 10,41

Действие изопропилата натрия на дихлорметиловый эфир триметиленгликоля

К 18,9 г изопропилата натрия прикапывалось 20 г дихлорметилового эфира триметиленгликоля. Нагревание на водяной бане продолжалось в течение часа. После отделения хлористого натрия фильтрат разгонялся из колбы с видмеровским дефлегматором. Был получен диизопропоксиметиловый эфир триметиленгликоля с выходом в 70%; т. кип. 106—109° (13 мм); d_4^{20} 0,9220; n_4^{20} 1,4160; найдено *MR* 59,87; вычислено для $C_{11}H_{24}O_4$ *MR* 59,57.

Найдено %: C 59,67; H 10,87
$C_{11}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 60,00; H 10,90

Действие бутилата натрия на дихлорметиловый эфир триметиленгликоля

Реакция проводилась аналогично предыдущим. Взято 22,19 г бутилата натрия в 350 мл абсолютного бутилового спирта и 20 г дихлорметилового эфира триметиленгликоля. В результате реакции были получены: бутилаль с выходом в 37, 85%, т. кип. 58° (8 мм); n_D^{20} 1,4090; дибутоксиметиловый эфир триметиленгликоля с выходом в 55,24%; т. кип. 136—138° (9 мм); d_4^{20} 0,9199; n_D^{20} 1,4255; найдено *MR* 69,00; вычислено для $C_{13}H_{28}O_4$ *MR* 68,81.

Найдено %: C 63,17; H 11,25
$C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 62,90; H 11,29

Действие изобутилата натрия на дихлорметиловый эфир триметиленгликоля

Реакция проводилась аналогично предыдущим из расчета 15 г дихлорметилового эфира триметиленгликоля и 16,6 г изобутилата натрия в 250 мл абсолютного изобутилового спирта. Было выделено 4,7 г изобутилаля с т. кип. 160—161°; n_4^{20} 1,4010; 13,7 г диизобутоксиметилового эфира триметиленгликоля с т. кип. 120—123° при 8 мм; d_4^{20} 0,9117; n_D^{20} 1,4225; найдено *MR* 69,19; вычислено для $C_{13}H_{28}O_4$ *MR* 68,81.

Найдено %: C 62,87; H 11,07
$C_{13}H_{28}O_4$. Вычислено %: C 62,90; H 11,29

Действие метилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиленгликоля-1,3

Реакция проводилась в круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником. К 17,3 г. метилового алкоголята натрия в 200 мл абсолютного метилового спирта прикапывалось 30 г дихлорметилового эфира бутиленгликоля-1,3. Реакция заканчивалась при нагревании на водяной бане в течение часа. В результате реакции был получен диметоксиметиловый эфир бутиленгликоля-1,3 с выходом в 64,9%; т. кип. 79—80° (12 мм); d_4^{20} 0,9760; n_D^{20} 1,4120; найдено *MR* 45,39; вычислено для $C_8H_{18}O_4$ *MR* 45,71.

Найдено %: C 53,95; H 10,29
$C_8H_{14}H_4$. Вычислено %: C 53,93; H 10,11

Действие этилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиленгликоля-1,3

Взято 14,54 г этилата натрия в 300 мл абсолютного этилового спирта и 20 г дихлорметилового эфира бутиленгликоля 1,3. В результате реакции был получен диэтоксиметиловый эфир бутиленгликоля-1,3 с выходом в 45,4%; т. кип. 101—102° (14 мм); d_4^{20} 0,9387; n_D^{20} 1,4148; найдено *MR* 54,93; вычислено для $C_{10}H_{22}O_4$ *MR* 54,95.

Найдено %: C 57,91; H 10,39
$C_{10}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 58,25; H 10,67

Действие изопропилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиленгликоля-1,3

К 17,54 г изопропилата натрия в 250 мл абсолютного изопропилового спирта прикапывалось 20 г дихлорметилового эфира бутиленгликоля-1,3,

Было получено 13,9 г диизопропоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 с т. кип. 113—116° (11 мм); d_4^{20} 0,9159; n_D^{20} 1,4170; найдено MR 64,25; вычислено для $C_{12}H_{26}O_4$ MR 64,18.

Найдено %: C 61,43; H 11,10
$C_{12}H_{26}O_4$. Вычислено %: C 61,53; H 11,11

Действие бутилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиленгликоля-1,3

Реакция проводилась аналогично всем предыдущим между 20,5 г бутилата натрия в 250 мл абсолютного бутилового спирта и 20 г дихлорметилового эфира бутиленгликоля-1,3. В результате реакции было получено 10,2 г бутилаля с т. кип. 74,5—75,5° (17 мм); n_D^{20} 1,4085; 9 г дибутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 с т. кип. 152—154° (15 мм); d_4^{20} 0,9163; n_D^{20} 1,4260; найдено MR 73,26; вычислено для $C_{14}H_{30}O_4$ MR 73,42.

Найдено %: C 63,81; H 11,22
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 64,12; H 11,45

Действие изобутилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиленгликоля-1,3

Реакция проводилась обычным путем между 20,5 г изобутилового алкоголята натрия и 20 г дихлорметилового эфира бутиленгликоля-1,3. Было получено 4,5 г изобутилаля с т. кип. 160°; n_D^{20} 1,4030; 20,2 г диизобутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 с т. кип. 130—131,5° (8,5 мм); d_4^{20} 0,9064; n_D^{20} 1,4235; найдено MR 73,68; вычислено для $C_{14}H_{30}O_4$ MR 73,42.

Найдено %: C 63,99; H 11,35
$C_{14}H_{30}O_4$. Вычислено %: C 64,12; H 11,45

Действие метилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиндиола-1,4

Реакция проводилась обычным способом между 8,85 г метилата натрия в 150 мл абсолютного метилового спирта и 15 г дихлорметилового эфира бутиндиола-1,4. В результате реакции был получен диметоксиметиловый эфир бутиндиола-1,4 с выходом 89,43%; т. кип. 114—116° (11 мм); d_4^{20} 1,0493; n_D^{20} 1,4417; найдено MR 43,85; вычислено для $C_8H_{14}O_4$ ≡ MR 43,71.

Найдено %: C 54,64; H 7,76
$C_8H_{14}O_4$. Вычислено %: C 55,17; H 8,04

Действие изопропилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиндиола-1,4

Реакция проводилась между 13,4 г изопропилата натрия в 200 мл абсолютного изопропилового спирта и 15 г дихлорметилового эфира бутиндиола-1,4. В результате этой реакции удалось получить 7,3 г искомого диизопропоксиметилового эфира бутиндиола-1,4 с т. кип. 138—140° (13,5 мм); d_4^{20} 0,9748; n_D^{20} 1,4398; найдено MR 62,16; вычислено для $C_{12}H_{22}O_4$ ≡ MR 62,18.

Найдено %: C 61,99; H 9,45
$C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 62,17; H 9,56

Действие бутилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиндиола-1,4

Реакция проводилась между 15,7 г бутилата натрия в 200 мл абсолютного бутилового спирта и 15 г исходного хлорэфира. В результате несколь-

ких разгонок продукта удалось выделить 1,7 г бутилаля с т. кип. 55—58° при 6 мм; n_D^{20} 1,4100; 13,2 г дибутоксиметилового эфира бутиндиола-1,4, с т. кип. 155—158° (6 мм); d_4^{20} 0,9574; n_D^{20} 1,4437; найдено *MR* 71,53; вычислено для $C_{14}H_{26}O_4$ |≡ *MR* 71,39.

Найдено %: С 64,87; Н 9,89
$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,11; Н 10,00

Действие изобутилата натрия на дихлорметиловый эфир бутиндиола-1,4

К 15,7 г изобутилата натрия в 200 мл абсолютного изобутилового спирта прикапывалось 15 г исходного хлорэфира. Было получено 2 г изобутилаля с т. кип. 159—161°; n_D^{20} 1,4005; 17,7 г диизобутоксиметилового эфира бутиндиола-1,4 с т. кип. 145° (6 мм); d_4^{20} 0,9506; n_D^{20} 1,4400; найдено *MR* 71,53; вычислено для $C_{14}H_{26}O_4$ |≡ *MR* 71,39.

Найдено %: С 65,36; Н 9,68
$C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,11; Н 10,04

Алкоголиз диэтоксиметилового эфира триметиленгликоля

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 40 мл раствора этилата натрия, полученного из 40 мл абсолютного этилового спирта и 0,1 г натрия и 8 г диэтоксиметилового эфира триметиленгликоля. Взятая смесь продуктов нагревалась на масляной бане в течение 4 час. В результате разгонки было выделено 35 мл вещества с т. кип. 78—112° и 6 г вещества с т. кип. 91° (11 мм); n_D^{20} 1,4125; остаток — 3,2 г. Температура кипения и показатель преломления второго вещества свидетельствуют о том, что это вещество представляет собой диэтоксиметиловый эфир триметиленгликоля. Образование продуктов алкоголиза в этом случае обнаружено не было.

Алкоголиз дибутоксиметилового эфира этиленгликоля

Смесь продуктов, состоящая из 100 мл абсолютного бутилового спирта и 4,1 г дибутоксиметилового эфира этиленгликоля и 2—3 капель дихлорметилового эфира этиленгликоля, подвергалась нагреванию в течение 4 час. При разгонке реакционной смеси из арбузовской колбы было выделено 2,7 г продукта с т. кип. 59—62° (10 мм); n_D^{20} 1,4058; d_4^{20} 0,8384, и 0,8 г продукта с т. кип. 88—92° (10 мм); n_D^{20} 1,4220.

Вещество с т. кип. 59—62° (10 мм) соответствует бутилалю; с т. кип. 88—92° (10 мм), по всей вероятности, является моноэфиром этиленгликоля. Дибутоксиметиловый эфир выделить не удалось совсем.

Алкоголиз дибутоксиметилового эфира пропиленгликоля-1,2

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 4,7 г эфира пропиленгликоля-1,2 и 100 мл бутилового спирта. К смеси продуктов добавлялись две капли дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2, после чего она подвергалась нагреванию до кипения спирта в течение 3 час. В результате разгонки продукта реакции был выделен бутиловый спирт, а также 2,1 г бутилаля с т. кип. 60—63° (9 мм); n_D^{20} 1,4060.

Алкоголиз диизобутилового эфира бутиленгликоля-1,3 в слабо щелочной и кислой средах

О п ы т 1. Смесь продуктов, состоящая из 70 мл раствора изобутилата натрия, приготовленного из 70 мл избутилового спирта и 0,1 г на-

трия, 10,3 г диизобутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3, подвергалась нагреванию до 106° в течение 4 час. В результате разгонки были выделены изобутиловый спирт и 9 г диизобутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 с т. кип. 132—134° (9,5 мм). Следовательно, алкоголиз эфира в этом случае не прошел.

Опыт 2. При нагревании смеси продуктов, состоящей из 70 мл изобутилового спирта, 8 г диизобутоксиметилового эфира бутиленгликоля-1,3 и двух капель дихлорметилового эфира бутиленгликоля-1,3, алкоголиз эфиров наблюдался. В результате разгонки продукта алкоголиза был выделен изобутиловый спирт и изобутилаль с т. кип. 162—165°; n_D^{20} 1,4010. Литературные данные изобутилаля: т. кип. 164,3°; n_D^{20} 1,4020 [12].

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции хлорметилирования пропиленгликоля-1,2 и триметиленгликоля, в результате которых получено два не описанных в литературе соответствующих дихлорметиловых эфира.

2. Изучены реакции взаимодействия дихлорметиловых эфиров этиленгликоля, пропиленгликоля-1,2, триметиленгликоля, бутиленгликоля-1,3 и бутиндиола-1,4 с метилатом, этилатом, изопропилатом, бутилатом и изобутилатом натрия. В результате перечисленных реакций получены соответствующие диалкоксиметиловые эфиры гликолей, а также моноизопропоксиметиловый эфир этиленгликоля, моноизобутоксиметиловый эфир этиленгликоля, монобутоксиметиловый эфир пропиленгликоля-1,2 и соединение $C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OC_4H_9$.

3. Установлено, что в случае реакций всех исследуемых дихлорметиловых эфиров гликолей с бутилатом и изобутилатом натрия образуются побочные продукты — бутилаль и изобутилаль. Кроме того, в результате реакций дихлорметилового эфира этиленгликоля с изобутилатом натрия и дихлорметилового эфира пропиленгликоля-1,2 с бутилатом натрия, наряду с образованием соответствующих ацеталей и диалкоксиметиловых эфиров, наблюдалось образование соответствующих моноалкоксиметиловых эфиров этих гликолей; в результате реакции дихлорметилового эфира этиленгликоля с бутилатом натрия, наряду с бутилатом и дибутоксиметиловым эфиром гликоля, был получен

$$C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OC_4H_9.$$

4. Высказаны предположения, объясняющие образование побочных ацеталей, моноэфиров гликолей и

$$C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2OCH_2OC_4H_9.$$

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
19.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Реньо, ЖРФХО 19, 476 (1887); Lieb. Ann. **34**, 31.
2. A. M. Butlerov, Z. Chem. 318 (1865); Lieb. Ann. **326**, 115 (1860).
3. В. Е. Тищенко, ЖРФХО **46**, 705 (1914); ЖРФХО **19**, 464 (1887).
4. P. Henry, Ber. **26**, 933 (1893).
5. F. M. Litterscheid u. K. Thimme, Ann. **334**, 49 (1904).
6. Y. Lichtenberger et L. Martin, Bull. Soc. chim. **12**, 114—115 (1945); 468 (1947).
7. G. Lefebvre, G. Dupont et R. Dulow, C. r. **229**, 222 (1949).
8. Ш. Мамедов, Изв. Азерб. ФАН СССР, № 4, 145 (1942).
9. И. Губен, Методы органического синтеза, III, вып. 1, 1934.
10. Труды Азерб. гос. ун-та, в. 2 (1952).
11. А. Е. Арбузов, О явлениях катализа в области превращений некоторых соединений фосфора, Казань, 1914.
12. Beilstein Handbuch der org. Chem., в. 1, 574—575.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Б. А. АРБУЗОВ и З. Г. ИСАЕВА

ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СИЛИКАГЕЛЕМ В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

В химию терпенов хроматографический метод начал внедряться с начала 30-х годов нашего столетия. В настоящее время этот метод довольно широко применяется для исследования моно-, сескви-, ди- и тритерпенов [1—11]. В качестве сорбента при хроматографировании терпеновых соединений в основном применяется окись алюминия, но известны случаи применения и других сорбентов, например, активированного угля, очень редко—силикагеля. Главным и решающим условием применения того или иного сорбента является его химическая инертность по отношению к хроматографируемым веществам. Однако большинство веществ, употребляемых в качестве сорбентов, являются активными катализаторами реакций изомеризации, полимеризации, окисления, расщепления и др. В литературе известны многочисленные примеры каталитического действия сорбентов на разделяемые вещества [12].

В 1951 г. нами было начато исследование поведения некоторых терпеновых углеводородов на силикагеле в условиях адсорбционного анализа с целью выяснения возможности применения его для хроматографического разделения смесей терпеновых соединений. При изучении отношения отдельных терпеновых углеводородов к силикагелю нами было найдено, что α-пинен, Δ^3-карен и дипентен в условиях адсорбционного анализа изомеризуются силикагелем. В продуктах изомеризации α-пинена были найдены камфен, дипентен и терпинолен; в продуктах изомеризации дипентена идентифицированы терпинолен и p-цимол. Δ^3-Карен изомеризуется в дипентен и через дипентен — в терпинолен. Действие силикагеля на α-пинен, Δ^3-карен и дипентен оказалось аналогичным действию на них активированных глин, обстоятельному исследованию которого посвящены работы Тищенко, Рудакова и др.

Изомеризация терпеновых углеводородов под действием глин впервые наблюдалась Гурвичем [13] в 1915 г. на примере изомеризации α-пинена над флоридином; в продуктах реакции, наряду с большим количеством политерпенов, им был найден камфен и незначительное количество моноциклических терпенов. Тищенко и Марга [14] подтвердили данные Гурвича. Аналогичные данные получил Тсутому Кувата [15] при действии на пинен кислыми японскими глинами. Венабл [16] в 1932 г. нашел, что при нагревании дипентена над флоридином образуется α-терпинен.

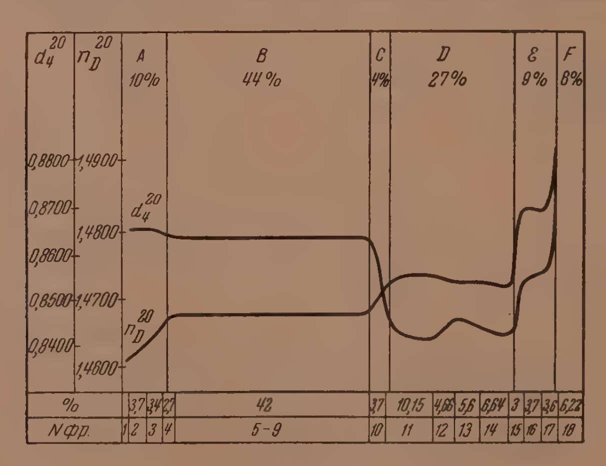
В 1933 г. Тищенко и Рудаков [17], изучая действие различных активированных глин на α-пинен, нашли оптимальные условия для получения камфена с высоким выходом. Позднее эта реакция была изучена Рудаковым [15] более детально, и в продуктах реакции были найдены камфен (50—55%), фенхен (5—6%), моноциклические терпены (30—40%) и полимеры (5—10%). Дипентен, по данным Рудакова [18], при действии активированной глины изомеризуется в терпинолен, который затем превращается в α-терпинен под действием того же катализатора: кроме того, при реакции образуются p-цимол, p-ментен и полимеры. В продуктах реакции изомеризации Δ^3-карена в этих условиях были найдены дипентен, терпинолен, в очень небольшом количестве сильвестрен, полимеры [19].

Камфен при нагревании над активированной глиной в качестве основного продукта реакции дает политерпены. В продуктах реакции идентифицированы *p*-цимол, борнеол [20]. Изомеризация терпеновых углеводородов Рудаковым с сотрудниками проводилась при высоких температурах, 160—180°. Следовательно, изомеризация α-пинена, Δ^3-карена и дипентена на силикагеле в условиях адсорбционного анализа протекает аналогично таковой при действии на эти углеводороды активированных глин, но в значительно более мягких температурных условиях (6—10°).

Таблица 1

№ фракции	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
I	52,5—53 (21)	5,8	1,4618	0,8656	1,63
II	53—54 (21)	13	1,4635	0,8657	3,67
III	54—54,5 (21)	11,9	1,4665	0,8650	3,37
IV	53—53,5 (19)	9,5	1,4684	0,8640	2,68
V	50,5—52 (12)	29	Кристалл	—	8,98
VI	57,5 (22)	16,8	»	—	4,75
VII	59 (23)	86	»	—	24,29
VIII	63,5 (27)	9,7	»	—	2,74
IX	63,5—66 (27)	4,5	»	—	1,27
X	64,76 (25)	13,3	1,4730	0,8492	3,75
XI	76—76,5 (25)	35,9	1,4740	0,8419	10,15
XII	68 (17,5)	16,5	1,4727	0,8466	4,66
XIII	58 (12)	19,9	1,4733	0,8445	5,62
XIV	44 (7,5)	23,5	1,4720	0,8426	6,64
XV	41,5—44 (6,5)	10,7	1,4840	0,8545	3,02
XVI	44—45,5 (6,5)	13,1	1,4830	0,8556	3,71
XVII	45,5—47,5 (6,5)	12,9	1,4890	0,8822	3,65
	Остаток	22	—	—	6,22

α-Пинен, пропущенный через колонку с силикагелем, дал смесь продуктов реакции, которая разгонкой на ректификационной колонке мощностью в 24 теоретические тарелки была разделена на 18 фракций. Резуль-



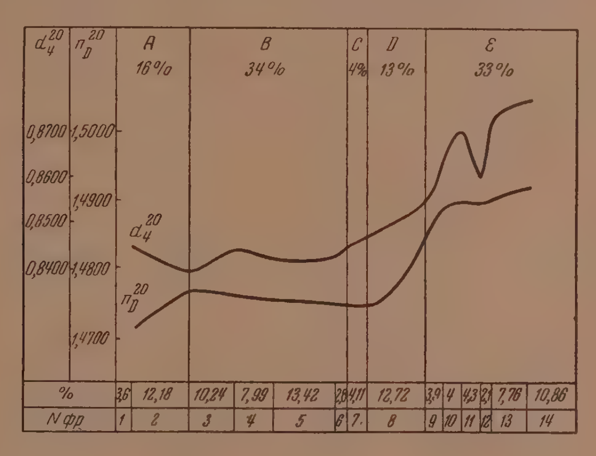
Фиг. 1

таты суммированы в табл. 1 и графически представлены на фиг. 1. Фракции зоны *A*, составляющие 10% по весу продуктов реакции, в основном состоят из камфена; природа примеси нами не устанавливалась. Фракции зоны *B* (44%) представляют чистый камфен. Дипентен представлен фрак-

циями зоны D. Зона C (4%) является промежуточной, 9% продуктов реакции составляет терпинолен (зона E), остаток (6%) не исследовался. Дипентен и терпинолен идентифицировались получением тетрабромидов. Терпинолен является продуктом изомеризации дипентена, что было показано специально поставленным опытом.

Эти результаты изучения поведения α-пинена на силикагеле противоречат указанию Тищенко и Рудакова [17] об индиферентности «образцов сильно активного силикагеля» к пинену, сделанному ими при обсуждении механизма изомеризующего действия различных глин на пинен.

Данные, полученные при исследовании действия силикагеля в условиях адсорбционного анализа на дипентен, сведены в табл. 2 и представлены графически на фиг. 2. Как видно из табл. 2, дипентен при изомеризации силикагелем дает сложную смесь продуктов реакции.



Фиг. 2

В состав фракций зоны A, представляющих по весу 16% продуктов реакции, входит в небольшом количестве p-цимол, идентифицированный окислением хромовым ангидридом в терефталевую кислоту и затем получением из последней диметилового эфира, и продукт, полимеризующийся при обработке серной кислотой. Константы фракции (II), составляющей

Таблица 2

№ фракции	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст.)	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
I	54—57,5 (12,5)	4,6	1,4720	0,8451	3,57
II	57,5 (12)	15,7	1,4772	0,8395	12,18
III	56,5—57 (11,5)	13,2	1,4763	0,8449	10,24
IV	53,5 (10)	10,3	1,4760	0,8424	7,99
V	45 (7)	17,3	1,4753	0,8429	13,41
VI	40,5—42 (6)	3,6	1,4753	0,8461	2,79
VII	42—45 (6)	5,3	1,4750	0,8475	4,11
VIII	45—48 (6)	16,4	1,4838	0,8551	12,72
IX	59,5—61 (6)	5,1	1,4893	0,8652	3,96
X	65—66 (8)	5,2	1,4900	0,8713	4,03
XI	66 (8)	5,5	1,4897	0,8608	4,27
XII	63,5 (7,5)	2,7	1,4905	0,8732	2,10
XIII	63,5—65 (7)	10	1,4922	0,8768	7,76
	Остаток	14	(Вязкая жидкость)		

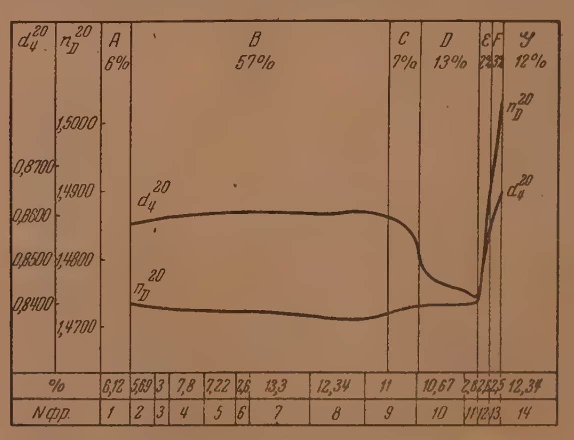
основную часть зоны A, близки к α-терпинену [т. кип. 173,5—174, (755 мм); $d_4^{19,7}$ 0,8375; n_D^{19} 1,477]. Вещество с т. кип. 57,5° (12 мм) пр изводных α-терпинена не дало; нам не удалось получить аддукт α-терпинен с малеиновым ангидридом и нитрозит α-терпинена. Природа вещест с. т. кип. 57,5° (12 мм) (фр. II) не установлена. Зона B (34%) представл на не подвергшимся изомеризации дипентеном; фракции III и VII пр бромировании дали тетрабромид дипентена с т. пл. 122—123°. Фракц зоны D содержат терпинолен, который идентифицировался получени тетрабромида терпинолена с т. пл. 116—116,5°. Фракции зоны E и ост ток после перегонки ближе не исследовались.

Изложенные данные указывают на то, что в условиях адсорбционно анализа силикагель изомеризует дипентен в терпинолен; последний пр терпевает дальнейшее превращение, о чем можно судить по нахождени в продуктах реакции p-цимола.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип. в °С (давление в мм рт. ст)	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %
I	41,5 (8)	12,8	1,4740	0,8586	6,12
II	46,5 (8,5)	11,9	1,4730	0,8596	5,69
III	46,5—47 (8,5)	6,3	1,4730	0,8604	3,01
IV	52—53 (11)	16,3	1,4727	0,8607	7,8
V	56,5 (13)	15,1	1,4726	0,8612	7,22
VI	58 (14)	5,4	1,4726	0,8612	2,58
VII	59 (14,5)	27,8	1,4720	0,8612	13,30
VIII	60,5 (16)	25,8	1,4720	0,8615	12,34
IX	65,5 (19)	23	1,4737	0,8564	11,00
X	66 (17,5)	22,3	1,4740	0,8440	10,67
XI	50 (8)	5,9	1,4740	0,8421	2,82
XII	46,5—48 (6,5)	5,5	1,4878	0,8579	2,63
XIII	47,5—48 (6)	5,1	1,5033	0,8653	2,44
	Остаток	25,8			12,34

Результаты изучения действия силикагеля на Δ^3-карен в услови адсорбционного анализа представлены в табл. 3 на фиг. 3, из котор



Фиг. 3

видно, что Δ^3-карен изомеризуется только на 37%. Фракции зоны A и ны B содержат неизмененный карен; в зону C входят промежуточн

фракции. Главным продуктом фракций зоны *D*, соответствующих 13% продуктов реакции, является дипептен; при бромировании этих фракций получен тетрабромид с т. пл. 122—123°. Фракция XII, представленная на фиг. 3 зоной *E* (2%), содержит терпинолен, который, как показано выше, образуется при изомеризации дипентена. Тетрабромид, полученный из фракции XII, имеет т. пл. 115—116°. Состав фракций, входящих в состав зон *F* и *G*, не исследовался.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные для исследования поведения терпеновых углеводородов на силикагеле в условиях адсорбционного анализа α-пинен, Δ^3-карен и дипентен пропускались через колонку с силикагелем, охлажденную водой. Высота колонки 1500 мм; по величине диаметра колонка делится на три части: в нижней части диаметр колонки 12 мм; в средней — 24 мм; в верхней — 39 мм. Силикагель помещался в нижнюю и среднюю части колонки. Активность силикагеля по отношению к бензолу 9—11 мл. Весовые соотношения терпеновых углеводородов и силикагеля указаны ниже в каждом отдельном случае. Для вымывания углеводородов с адсорбента применялись спирт и вода.

Изомеризация α-пинена

Пинен [т. кип. 40° (12 мм); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 0,8596], выделенный из сульфатного скипидара разгонкой последнего на колонке мощностью в 24 теоретические тарелки, пропускался через колонку с силикагелем. Активность силикагеля по отношению к бензолу 9,84 мл. Весовое соотношение α-пинена и силикагеля 1 : 1,5. 379 г катализата, полученные в результате четырех опытов, были дважды разогнаны на колонке мощностью в 24 теоретические тарелки, и результаты сведены в табл. 1.

Бромирование фракции с т. кип. 64—76° (25 мм). К раствору 2 мл брома в 10 мл сухого эфира при охлаждении снегом с солью прилит по каплям раствор 2 г вещества с т. кип. 64—76° (25 мм) в 7 мл сухого эфира и 5 мл амилового спирта. Осадок перекристаллизован из спирта; т. пл. 115—117°; после второй перекристаллизации из спирта т. пл. 122—122,5°, после третьей — 122—123°. Смешанная проба с тетрабромидом дипентена депрессии температуры плавления не дала.

Бромирование фракции с т. кип. 44° (7,5 мм). Взято 2 г вещества с т. кип. 44° (7,5 мм), 2 мл брома, 17 мл эфира, 5 мл амилового спирта. Тетрабромид после трех перекристаллизаций из этилового спирта плавился при 121—122°. Температура плавления смешанной пробы с тетрабромидом дипентена 121—122°.

Бромирование фракции с т. кип. 41,5—44° (6,5 мм). К раствору 3 мл брома в 10 мл сухого эфира при охлаждении и постоянном перемешивании прилит раствор 2 г вещества с т. кип. 41,5—44° (6,5 мм) в 7 мл эфира и 5 мл амилового спирта. К концу приливания раствора вещества выпал осадок, температура плавления которого после первой перекристаллизации из спирта 106—111°; вес 1,3 г. После второй перекристаллизации из спирта т. пл. 111—114°; вес 0,9 г; после третьей — 115—116°; вес 0,5 г. Температура плавления тетрабромида терпинолена 116°.

Определение камфена фракции с т. кип. 52,5—53° (21 мм). Взято 3,1 г вещества с т. кип. 52,5—53° (21 мм); 10 г ледяной уксусной кислоты, 0,3 г серной кислоты (*d* 1,82). Смесь нагревалась в течение 2,5 час. на водяной бане. По охлаждении реакционная смесь была вылита в воду; верхний слой отделен, промыт водой и омылен. Для омыления взят раствор 2 г KOH в 15 мл этилового спирта. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. При выливании реакционной смеси в воду отделился смолообразный слой, при фильтровании которого получен в небольшом коли-

честве осадок. Осадок был отжат на фильтровальной бумаге, подсушен на воздухе, т. пл. 175—190° (в запаянном капилляре); хорошо растворяется на холоде в спирте, эфире и ацетоне. При перекристаллизации из бензина т. пл. 194—197°. Вес осадка 2,2 г (62,8% изоборнеола). Температура плавления изоборнеола с Уральского завода после перекристаллизации из бензина (т. кип. до 130°) 193—199°. Пик на кривой удельного веса (фиг. 1, зона *D*) обусловлен повышенной величиной удельного веса фракции XII по сравнению с фракциями XI и XIII, представляющими дипентен. Остаток после перегонки катализата не исследовался.

Изомеризация дипентена

140 мл катализата, полученного пропусканием дипентена [т. кип. 65° (15 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,8420] через колонку с силикагелем (активность силикагеля 11 мл), разогнаны на колонке в 24 теоретические тарелки на 14 фракций. Весовое соотношение дипентена и силикагеля 1:1,4. Размеры колонки с силикагелем указаны выше. Результаты разгонки сведены в табл. 2.

Обработка фракции с т. кип. 57,5° (12 мм) серной кислотой. 3 мл вещества с т. кип. 57,5 (12 мм) встряхивались с тремя порциями 70%-ной серной кислоты в 10-мл цилиндре и четвертый раз с 80%-ной серной кислотой до постоянного объема верхнего слоя в 1,9 мл. Верхний слой отделен (окраска красновато-коричневая), нейтрализован раствором соды, промыт водой и проэкстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки высушены плавленым поташом, эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 55—57° (4,5 мм); 0,1 г; n_D^{20} 1,4824 (запах цимола)

Фр. II, т. кип. 140—150 (4 мм); 1 г; n_D^{20} 1,5155 (густая, вязкая жидкость)

Окисление вещества с т. кип. 57,5 (12 мм) хромовым ангидридом. В реакцию взято 2,1 г вещества с т. кип. 57,5° (12 мм), 10 г хромового ангидрида, 20 мл 60%-ной уксусной кислоты, 10 мл воды, 9 мл серной кислоты (*d* 1,8). Вещество осторожно, при охлаждении снегом, приливалось к смеси остальных компонентов реакции. Смесь нагревалась в течение 6 час. (до слабого кипения). По охлаждении смесь вылита в воду; выделившийся осадок отфильтрован и высушен; вес 0,03 г.

Получение диметилового эфира терефталевой кислоты. Смесь 0,03 г терефталевой кислоты, полученной окислением вещества с т. кип. 57,5° (12 мм), 5 мл метанола, 0,5 мл серной кислоты (*d* 1,8), кипятилась 5 час. По охлаждении смесь была вылита в воду, выпавшие хлопья отфильтрованы, высушены (вес 0,02 г) и перекристаллизованы из метилового спирта; т. пл. 137—139°. Вещество с т. кип. 57,5 (12 мм) аддукта с малеиновым ангидридом не дало. Фракции III и VII при бромировании дали тетрабромид с т. пл. 122—123°.

Бромирование фракции с т. кип. 45—48° (6 мм). К раствору 5 мл брома в 25 мл сухого эфира при охлаждении и постоянном перемешивании прилит раствор 5 г вещества с т. кип. 45—48° (6 мм) в 10 мл эфира и 8 мл амилового спирта. Через некоторое время выпал осадок. Осадок отфильтрован и перекристаллизован из спирта. Вес 2,85 г; т. пл. 115°. После второй перекристаллизации т. пл. 116—116,5°.

Изомеризация Δ^3-карена

Δ^3-Карен [т. кип. 54° (12 мм); n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 0,8612] был дважды пропущен через колонки с силикагелем (активность силикагеля 9,04 мл). Весовое соотношение Δ^3-карена и силикагеля 1 : 2. При разгонке 219 г катализата на колонке в 24 теоретические тарелки получены фракции,

приведенные в табл. 3. Вещество с т. кип. 65,5 (19 мм) не дало при бромировании тетрабромида дипентена.

Бромирование фракции с т. кип. 66° (17,5 мм). К раствору 2 мл брома в 10 мл эфира при охлаждении снегом с солью и постоянном помешивании прилит раствор 2 г вещества в 7 мл эфира и 5 мл амилового спирта. На следующий день выпал кристаллический осадок. Осадок отфильтрован, высушен на воздухе; вес 2,8 г. После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 122—123°, вес 1,6 г. Смешанная проба с тетрабромидом, полученным из дипентена, депрессии температуры плавления не дала.

Бромирование фракции с т. кип. 46,5—48 (6,5 мм). В реакцию взято 1,8 г вещества с т. кип. 46,5—48° (6,5 мм), 2,1 мл брома, 19 мл эфира, 4 мл амилового спирта. Реакция проводилась аналогично вышеописанной. Температура плавления тетрабромида после первой перекристаллизации 113—114°, после второй — 115—116°. Остаток после перегонки катализата не исследовался.

ВЫВОДЫ

1. α-Пинен, Δ^3-карен и дипентен на силикагеле в условиях адсорбционного анализа изомеризуются: α-пинен изомеризуется в камфен, дипентен, терпинолен; Δ^3-карен — в дипентен и терпинолен; дипентен — в терпинолен, который затем претерпевает дальнейшее превращение. В первых двух случаях терпинолен образуется изомеризацией дипентена.
2. Изомеризация α-пинена, Δ^3-карена и дипентена силикагелем в условиях адсорбционного анализа аналогична изомеризации этих углеводородов активированными глинами при температурах, близких к их температурам кипения.
3. Полученные данные по изомеризации α-пинена силикагелем в условиях адсорбционного анализа не соответствуют утверждению Тищенко и Рудакова об индиферентности «образцов сильно активного силикагеля» по отношению к пинену.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
20.V.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Winterstein, G. Stein, Z. physiol. Chem. 220, 247 (1933).
2. G. Vavon, B. Gastambide, C. r. 226, 1201 (1948).
3. G. Vavon, B. Gastambide, C. r. 228, 236 (1949).
4. F. Sorm, J. Mleziva, L. Arnold, J. Pliva, Collection Czech. Chem. Comm. 14, 699 (1949); C. A. 44, 9383 (1950).
5. F. Sorm, F. Vonašek a. V. Herout, Collection Czech. Chem. Comm. 14, 91 (1949); C. A. 44, 5847 (1950).
6. F. Sorm, J. Mleziva a. L. Arnold, Collection Czech. Chem. Comm. 14, 693 (1949): C. A. 44, 9383 (1950).
7. F. Sorm, L. Doleyš, O. Knessl a. J. Pliva, Collection Czech. Chem. Comm. 15, 82, (1950); C. A. 45, 585 (1951).
8. V. Herout, V. Ružicka, M. Vrany a. F. Sorm, Collection Czech. Chem. Comm. 15, 373, 381 (1950); C. A. 46, 474 (1950).
9. J. G. Kirchner, J. M. Miller, G. J. Keller, Anal. Chem. 23, 420 (1951); C. A. 45, 5075 (1951).
10. F. Sorm, M. Laoral, J. Arient, J. Pliva a. V. Herout, Collection Czech. Chem. Comm. 16, 47 (1951); C. A. 46, 8059 (1952).
11. O. Dürst, O. Jäger, L. Ružicka, Helv. Chim. Acta 32, 46 (1949).
12. Л. Цехмейстер, История, области применения и методы хроматографии. Хроматография, т. I, Сб. статей, М., 1949.
13. А. Гурвич, ЖРХО 47, 827 (1915).
14. В. Е. Тищенко и В. Я. Марга, ЖРХО 60, 1009 (1928).
15. Г. А. Рудаков, ЖОХ 16, 261 (1946).
16. C. S. Venable, J. Am. Chem. Soc. 45, 728 (1923).
17. В. Е. Тищенко и Г. А. Рудаков, ЖПХ 6, 691 (1933).
18. Г. А. Рудаков, ЖОХ 10, 1673 (1940).
19. Г. А. Рудаков и Г. А. Артамонов, ЖОХ 15, 75 (1945).
20. Г. А. Рудаков и Л. И. Гуляева, ЖОХ 16, 251 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ и С. С. ПОДДУБНАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО УГЛЕРОДНОГО АТОМА

Вопросу изучения механизма нуклеофильного замещения в жирном ряду посвящено большое число исследований. Результаты многочисленных исследований, главным образом кинетики гидролиза галоидных алкилов, привели Ингольда, Хьюгса и их сотрудников [1] к выводу о существовании двух отличных друг от друга механизмов нуклеофильного замещения у насыщенного углеродного атома:

$$H-\ddot{\underset{..}{O}}: + C(R_1)(R_2)(R_3)-Cl \longrightarrow H-\ddot{\underset{..}{O}}:\cdots C(R_1)(R_2)(R_3)\cdots :\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow$$

(переходное состояние)

$$\longrightarrow H-O-C(R_1)(R_2)(R_3) + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

$S_N 2$ (I)
(бимолекулярный процесс)
или Вальденовское обращение

$$R_2-C(R_1)(R_3)-Cl \xrightarrow{\text{медленно}} C^{+}(R_1)(R_2)(R_3) + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

$$R_2-C^{+}(R_1)(R_3) + \overset{(-)}{OH} \xrightarrow{\text{быстро}} C(R_1)(R_2)(R_3)-OH$$

$S_N 1$ (II)
(мономолекулярный процесс).

В последнее время Свэн [2], подтвердив существование двух механизмов гидролиза галоидных алкилов, показал, что этот гидролиз протекает сложнее, представляя собой в обоих случаях тримолекулярный процесс (реакция идет тогда и только тогда, когда одновременно атакуется и углерод и связанный с ним галоид). Таким образом, интенсивное изучение реакций гидролиза галоидных алкилов привело к выяснению механизма *нуклеофильного* замещения у насыщенного углеродного атома.

Наряду с этим до настоящего времени не было известно никаких *экспериментальных* фактов, которые позволили бы судить о механизме электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома и, прежде всего, о его стереохимическом течении (обращение, рацемизация, сохранение конфигурации?). Цель настоящей работы заключается в исследовании стереохимии электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома.

В качестве объекта исследования нами была избрана реакция электрофильного замещения, протекающая при взаимодействии бромной

ртути с симметричным α-меркурированным *l*-ментиловым эфиром фенилуксусной кислоты:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-COOC_{10}H_{19} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-COOC_{10}H_{19} \end{array} + HgBr_2 \longrightarrow 2C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$$

Требующиеся для этой цели симметричные ртутноорганические соединения получались симметризацией чистых диастереомерных *l*-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты, синтез которых описан нами в предыдущем сообщении [3]. В ходе получения исходных симметричных соединений оказалось необходимым и возможным решить вопрос о механизме симметризации ртутноорганических соединений жирного ряда под действием аммиака.

При симметризации одного из диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты

$$2C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-COOC_{10}H_{19} + 2NH_3 \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5-\overset{*}{C}H-COOC_{10}H_{19} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-\underset{*}{C}H-COOC_{10}H_{19} \end{array} + NH_2HgBr + NH_4Br$$

формально возможно образование следующих изомеров симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ C_6H_5-\!\!\!+\!\!\!-H \\ Hg \\ H-\!\!\!+\!\!\!-C_6H_5 \\ COOC_{10}H_{19} \\ (I) \end{array} & \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ C_6H_5-\!\!\!+\!\!\!-H \\ Hg \\ C_6H_5-\!\!\!+\!\!\!-H \\ COOC_{10}H_{19} \\ (II) \end{array} & \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ H-\!\!\!+\!\!\!-C_6H_5 \\ Hg \\ C_6H_5-\!\!\!+\!\!\!-H \\ COOC_{10}H_{19} \\ (III) \end{array} \end{array}$$

1. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода у обеих молекул исходного вещества, то возможно образование только одного изомера конечного симметричного ртутноорганического соединения (I) или (III), в зависимости от конфигурации исходного вещества.

2. Если симметризация протекает с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с рацемизацией второй молекулы, то возможно образование двух изомеров (I) и (II) или (II) и (III), в зависимости от исходного вещества.

3. Если симметризация происходит с сохранением конфигурации одной молекулы исходного вещества и с обращением конфигурации второй молекулы, то возможно образование одного изомера (II), независимо от конфигурации исходного вещества.

4. Если симметризация происходит с обращением конфигурации у одной молекулы исходного вещества и с рацемизацией второй молекулы, то возможно образование двух изомеров [(II) и (III) или (I) и (II), в зависимости от исходного вещества].

5. Если симметризация происходит с обращением конфигурации у обеих молекул исходного вещества, то возможно образование только одного изомера [(III) или (I), в зависимости от исходного вещества].

6. Если симметризация происходит с рацемизацией обеих молекул, то, независимо от конфигурации молекул исходного вещества, должны образоваться все три возможных изомера конечного симметричного ртутноорганического соединения.

При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ — 95° и т. пл. 161—162° [диастереомер (I)] образуется один единственный изомер симметричного ртутноорганического соединения с $[\alpha]_D^{18}$ — 21,4° и т. пл. 119—122°. При проведении симметризации *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}$ — 49,3° и т. пл. 152—154° [диастереомер (II)] образуется другое (также единственное) симметричное ртутноорганическое соединение с $[\alpha]_D^{18}$ — 7,7° и т. пл. 118—120°.

Таким образом, варианты 2, 4 и 6 отпадают, как противоречащие факту образования только одного стереоизомера симметричного ртутноорганического соединения. Пятый вариант невозможен, так как при симметризации затрагивается асимметрический атом углерода только одной исходной молекулы ртутноорганической соли. Третий вариант отпадает в связи с тем, что в этом случае должно происходить образование одного и того же изомера симметричного ртутноорганического соединения при симметризации как исходного диастереомера (I), так и исходного диастереомера (II).

Таким образом, мы приходим к выводу, что симметризация происходит с сохранением конфигурации при асимметрических атомах углерода у обеих молекул исходного вещества * (вариант I). Реакция симметризации может быть представлена следующей схемой **:

а) $C_6H_5-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-COOC_{10}H_{19}$ (HgBr) $+ :NH_3$ ⟶ $C_6H_5-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-COOC_{10}H_{19}$

б) $C_6H_5-\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}-COOC_{10}H_{19}$; Hg :Br ; $C_6H_5-\underset{H}{C}-COOC_{10}H_{19}$ ⟶ $C_6H_5-\overset{H}{C}-COOC_{10}H_{19}$; | Hg | ; $C_6H_5-\underset{H}{C}-COOC_{10}H_{19}$

Таким образом, в данном случае электрофильное замещение

$$(R-HgBr + R-HgBr \xrightarrow{NH_3} R-Hg-R)$$

* Такое течение реакции симметризации свидетельствует о том, что свободная электронная пара способна закреплять конфигурацию углеродного атома подобно тому, как это имеет место в случае атома серы [4].

** То, что разрыв связи $\gt C:$ ⋮ HgBr происходит именно так, как это указано в схеме, видно из следующего сопоставления: разрыв связи $\gt C$ ⋮:⋮ HgBr невозможен, так как связан с образованием аниона $\overset{(-)}{HgBr}$, а если бы связь C— Hg разрывалась гомолитически $\gt C$ ⋮·⋮ HgBr, то образовавшийся свободный радикал принимал бы плоскую конфигурацию, что приводило бы к образованию двух, а не одного, диастереомерных симметричных ртутноорганических соединений.

протекает с сохранением конфигурации асимметрического углеродного атома.

Насколько нам известно из литературы, исследование механизма реакции симметризации никем никогда не проводилось; настоящая работа является первой в этой области. По всей вероятности, стереохимическое течение реакции симметризации ртутноорганических соединений жирного ряда под действием алкоголятов щелочных металлов, цианистого и роданистого калия (натрия), гидразина и других нуклеофильных реагентов таково же, как и в исследованном нами случае.

Имея в чистом виде диастереомерные симметричные α-меркурированные *l*-ментиловые эфиры фенилуксусной кислоты (полученные симметризацией чистых диастереомеров *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты), мы смогли изучить взаимодействие этих веществ с бромной ртутью, представляющее собой реакцию электрофильного замещения *:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\overset{*}{C}H-COOC_{10}H_{19} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-\underset{*}{C}H-COOC_{10}H_{19} \end{array} + HgBr_2 \rightarrow 2C_6H_5-\underset{\substack{| \\ HgBr}}{\overset{*}{C}H}-COOC_{10}H_{19}.$$

Образование симметричных ртутноорганических соединений, как было показано выше, происходит с сохранением конфигурации у асимметрических атомов углерода обеих исходных молекул ртутноорганических солей:

$$2\ \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ C_6H_5-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-H \\ HgBr \\ (А) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ C_6H_5-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-H \\ Hg \\ H-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-C_6H_5 \\ COOC_{10}H_{19} \\ (В) \end{array} \qquad (I)$$

$$2\ \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ H-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-C_6H_5 \\ HgBr \\ (Б) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOC_{10}H_{19} \\ H-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-C_6H_5 \\ Hg \\ C_6H_5-\!\!\!-\!\!\!+\!\!\!-\!\!\!-H \\ COOC_{10}H_{19} \\ (Г) \end{array} \qquad (II)$$

Реакция симметричных ртутноорганических соединений (В и Г) с бромной ртутью теоретически может протекать следующими путями:

1. Сохраняется конфигурация у обоих асимметрических атомов углерода. В таком случае образующийся ментиловый эфир α-меркурфенилуксусной кислоты должен быть тем же самым диастереомером, из которого было получено (симметризацией аммиаком) данное симметричное ртутноорганическое соединение. Так, например, в этом случае симметричное соединение с $[\alpha]^{18}_D - 21,4°$, которое получено симметризацией $C_6H_5-\underset{\substack{| \\ HgBr}}{CH}-COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]^{18}_D - 96,5°$, при реакции с бромной ртутью

* Вряд ли можно сомневаться в том, что реакции этого типа, где в качестве реагентов могут участвовать как галоидная ртуть, так и сильно диссоциирующие соли ртути [5], являются реакциями электрофильного замещения.

должно дать $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18}-96,5°$; симметричное же соединение с $[\alpha]_D^{18}-7,7°$ (полученное из $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18}-49,3°$) при реакции с бромной ртутью должно дать ртутноорганическую соль с $[\alpha]_D^{18}-49,3°$.

2. Конфигурация одного атома углерода сохраняется, а другого — обращается. В этом случае реакция обоих симметричных ртутноорганических соединений (как В, так и Г) с бромной ртутью должна привести к одному и тому же результату — образованию эквимолекулярной смеси диастереомеров.

3. Реакция симметричных соединений с бромной ртутью сопровождается сохранением конфигурации у одного углеродного атома и рацемизацией второй половины молекулы*. В этом случае при взаимодействии симметричного ртутноорганического соединения, обладающего $[\alpha]_D^{18}-21,4°$, с бромной ртутью должна образоваться смесь диастереомерных $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$, состоящая на 75% из соединения с $[\alpha]_D^{18}-96,5°$ и на 25% из соединения с $[\alpha]_D^{18}-49,3°$. При реакции симметричного соединения, обладающего $[\alpha]_D^{18}-7,7°$, с бромной ртутью должна образоваться смесь диастереомерных $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$, состоящая на 75% из соединения с $[\alpha]_D^{18}-49,3$ и на 25% — из соединения с $[\alpha]_D^{18}-96,5°$.

В действительности, при взаимодействии с бромной ртутью как симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}-21,4°$, так и симметричного соединения с $[\alpha]_D^{18}-7,7°$ образуется *эквимолекулярная смесь* диастереомеров $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$, что и является доказательством протекания исследуемой реакции по второму варианту.

Для того чтобы считать сделанный вывод о механизме реакции электрофильного замещения симметричного ртутноорганического соединения с бромной ртутью надежным, необходимо устранить одно существенное затруднение. В самом деле, так как исследуемая реакция протекает при кипячении ацетонового раствора смеси эквимолекулярных количеств симметричного ртутноорганического соединения и бромной ртути в течение 6 час., необходимо считаться с возможностью вторичной «рацемизации» образующихся несимметричных ртутноорганических диастереомеров. Такую «рацемизацию» можно ожидать при кипячении ацетонового раствора любого из диастереомеров $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ с бромной ртутью; последняя присутствует в реакционной смеси наряду с симметричным и несимметричным ртутноорганическими соединениями, так как исследуемая реакция протекает не мгновенно, а в течение довольно длительного времени. В отсутствие бромной ртути, при кипячении спиртовых или ацетоновых растворов симметричных и несимметричных диастереомеров,

* Так как при реакции с бромной ртутью очевидным образом затрагивается только один из двух асимметрических атомов углерода, то мы не рассматриваем следующих явно невероятных вариантов: 1) обращение конфигурации обеих половин молекулы; 2) обращение конфигурации одной половины молекулы и рацемизация второй половины молекулы; 3) рацемизация обеих половин молекулы.

«рацемизации» не происходит, о чем свидетельствует возможность разделения диастереомеров путем дробной перекристаллизации.

Специальное исследование показало, что если, например, несимметричный диастереомер с $[\alpha]_D^{18} - 95°$ при 8-часовом кипячении его в ацетоновом растворе полностью сохраняет угол вращения, то 6-часовое кипячение его ацетонового раствора с бромной ртутью приводит к частичной «рацемизации»*. Угол вращения становится равным $[\alpha]_D^{18} - 80{,}2°$ (угол вращения эквимолекулярной смеси диастереомеров $[\alpha]_D^{18} - 73°$). Таким образом, взаимодействие $HgBr_2$ с $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ протекает медленно. Это дало нам основание надеяться, что в случае наличия смеси симметричного ртутноорганического соединения, несимметричного ртутноорганического соединения и бромной ртути, последняя будет реагировать с симметричным соединением, не затрагивая $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$.

Специальный опыт подтвердил это предположение. При 8-часовом кипячении ацетонового раствора эквимолекулярных количеств бромной ртути и симметричного ртутноорганического соединения вместе с двойным количеством чистого диастереомера $C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19}$ с $[\alpha]_D^{18} - 96°$ бромная ртуть прореагировала только с симметричным соединением, не затронув несимметричного. На основании вышеизложенного можно определенно утверждать, что в случае проведения реакции симметричных α-меркурированных ментиловых эфиров фенилуксусной кислоты с бромной ртутью вторичная «рацемизация» несимметричных дистереомеров не имеет места.

Таким образом, получение эквимолекулярной смеси несимметричных диастереомеров (А) и (Б) при взаимодействии симметричных диастереомеров (В) и (Г) с бромной ртутью доказывает, что эти реакции электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома протекают с обращением конфигурации последнего:

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{Br-Hg}} + H_{19}C_{10}OOC-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}-Hg-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-COOC_{10}H_{19} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Br-\underset{\displaystyle \ddot{Br}}{Hg}\cdots\cdots\overset{\displaystyle COOC_{10}H_{19}}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}\!\!:^{H}\cdots\cdots Hg-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-COOC_{10}H_{19}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\overset{\displaystyle COOC_{10}H_{19}}{\overset{|}{\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{C}}}}-H + H-\overset{\displaystyle COOC_{10}H_{19}}{\overset{|}{\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{C}}}}-C_6H_5$$

---

* На основании этого факта уже можно сделать предположение о том, что реакция электрофильного замещения несимметричного ртутноорганического изомера с бромной ртутью протекает с обращением конфигурации:

$$Br-\underset{\displaystyle \ddot{Br}}{Hg} + \overset{H_5C_6\quad H}{\underset{\displaystyle COOC_{10}H_{19}}{\underset{|}{C}}}\!:HgBr \longrightarrow Br-Hg-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOC_{10}H_{19}}{\underset{|}{C}}}}-H + HgBr_2.$$

Таким образом, реакция электрофильного замещения бромной ртути с симметричными α-меркурированными ментиловыми эфирами фенилуксусной кислоты протекает с обращением конфигурации у асимметрического атома углерода, а реакция симметризации ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты, представляющая собой также реакцию электрофильного замещения, протекает с сохранением конфигурации. Это обстоятельство можно понять, если предположить, что механизм электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома может изменяться в зависимости от углеводородного радикала, замещаемого атома (или группы атомов) и характера растворителя, как это имеет место в случае нуклеофильного замещения. В таком случае реакции электрофильного замещения, идущие с сохранением конфигурации, должны соответствовать реакциям нуклеофильного замещения, протекающим по механизму S_N1 (точнее, по «карбониевому механизму» [2]), а реакции электрофильного замещения, идущие с обращением конфигурации, должны соответствовать реакциям нуклеофильного замещения, протекающим по механизму S_N2 (точнее, по «механизму прямого замещения» [2]).

Если реакции нуклеофильного замещения, например гидролиз галоидных алкилов, по S_N1 легко идут в среде полярных э л е к т р о ф и л ь н ы х веществ, например в среде муравьиной кислоты, то реакция электрофильного замещения ртутноорганических (и других металлоорганических) соединений по S_E1 должны облегчаться при наличии таких полярных н у к л е о ф и л ь н ы х веществ, как аммиак, что и имеет место в одном из исследованных нами случаев.

Таким образом, различное стереохимическое течение исследованных нами реакций электрофильного замещения, по нашему мнению, объясняется различными их механизмами:

$$R-Hg-R + HgBr_2 \rightarrow 2R-HgBr \} \; S_E2$$

$$\left.\begin{array}{l} R-HgBr \xrightarrow[:NH_3]{\text{медленно}} R: + \overset{(+)}{HgBr} \\ R: + \underset{\displaystyle\overset{|}{Br}}{Hg}-R \xrightarrow{\text{быстро}} R-Hg-R + \overset{(-)}{Br} \end{array}\right\} S_E1$$

Это предположение, естественно, нуждается в проверке при помощи кинетических методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Симметризация изомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]^{18}_D - 95°$

10 г *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с т. пл. 161—162° и $[\alpha]^{18}_D - 95°$ растворено в 150 мл сухого хлороформа. В раствор пропущен ток сухого аммиака в течение 2 час.; выпавший осадок хлормеркурамина отфильтрован. Фильтрат содержит еще некоторое количество незасимметризовавшегося ртутноорганического соединения, в связи с чем он вновь насыщен аммиаком и оставлен на ночь. Хлормеркурамин, выпавший дополнительно, отфильтрован (общий вес 3,2 г); хлороформ испарен. Оставшееся масло закристаллизовалось через сутки. Получено 7 г неперекристаллизованного продукта (выход количественный). После кристаллизации из метилового спирта т. пл. 112—115° и $[\alpha]^{18}_D = 14,1°$ ($C = 3,44$; $l = 2$; $\alpha_D - 0,87°$). В дальнейшем вещество перекристаллизовывалось из этилового спирта. После первой перекристалли-

зации т. пл. 118—122°, $[\alpha]_D^{18} - 17,5°$ ($C = 4,05$; $l = 2$; $\alpha_D - 1,25°$). После второй перекристаллизации т. пл. 119—122°; $[\alpha]_D^{18} - 21°$ ($C = 4,06$; $l = 2$; $\alpha_D - 1,33°$). При дальнейших перекристаллизациях угол вращения и температура плавления вещества остаются неизменными. После третьей перекристаллизации т. пл. 119—122°; $[\alpha]_D^{18} - 21,4°$ ($C = 3,32$; $l = 2$; $\alpha_D - 1,25°$).

Найдено %: C 57,89; 57,65; H 6,63; 6,51
$C_{36}H_{50}O_4Hg$. Вычислено %: C 57,83; H 6,77;

Вещество описывается впервые.

Фильтрат после первой перекристаллизации не содержит какого-либо другого изомера симметричного ртутноорганического соединения; из него выделено лишь небольшое количество (слегка загрязненного) того же изомера с т. пл. 119—122° и $[\alpha]_D^{18} - 21,4°$. Таким образом, в результате симметризации изомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} - 95°$ образовался единственный изомер симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} - 21,4°$ и т. пл. 119—122°.

2. Симметризация изомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18} - 49,3°$

Из 7 г ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с т. пл. 152—154° и $[\alpha]_D^{18} - 49,3°$ в условиях предыдущего опыта получено 4,5 г симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты (выход 93,8% от теоретического). После перекристаллизации из метилового спирта получено 2,7 г вещества с т. пл. 118—120° и $[\alpha]_D^{18} - 8,1° \pm 0,15°$ ($C = 3,38$; $l = 2$; $\alpha_D - 0,48°$). При дальнейших перекристаллизациях угол вращения и температура плавления вещества не изменяются. Так, например, после второй перекристаллизации (из этилового спирта) т. пл. 118—120°; $[\alpha]_D^{18} - 7,7° \pm 0,3°$ ($C = 3,87$; $l = 2$; $\alpha_D - 0,52°$).

Найдено %: C 57,98; 57,90; H 6,83; 6,70
$C_{36}H_{50}O_4Hg$. Вычислено %: C 57,85; H 6,74

Вещество описывается впервые.

3. Сохранение конфигурации *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты при кипячении его ацетонового раствора

Раствор 0,7 г чистого изомера *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с т. пл. 161,5—162,5° и $[\alpha]_D^{18} - 95°$ в 50 мл сухого ацетона нагревался до кипения в течение 8 час. Ацетон испарен, оставшееся вещество перекристаллизовано из метилового спирта. Получено вещество с т. пл. 160—162° и $[\alpha]_D^{18} - 94,4°$ ($C = 0,754$; $l = 2$; $\alpha_D - 1,25°$). Таким образом, конфигурация молекул вещества в выше описанных условиях полностью сохраняется.

4. «Рацемизация» *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты под действием бромной ртути в ацетоне

Ацетоновый раствор 0,5 г (0,0009 мол.) *l*-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (т. пл. 158—159° и $[\alpha]_D^{18} - 90,3°$) и 0,35 г (0,001 мол.) бромной ртути нагревался до кипения в течение 6 час. Ацетон испарен; оставшееся вещество обработано хлороформом; нерастворившаяся бромная ртуть отфильтрована. Оставшееся после испарения

хлороформа вещество перекристаллизовано из метилового спирта; т. пл. 154—155°; $[\alpha]_D^{18}-80{,}2°$ ($C=0{,}74$; $l=2$; α_D —1,04°).

Таким образом, под действием бромной ртути происходит медленная «рацемизация» l-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (угол вращения эквимолекулярной смеси диастереомеров равен — 73°).

5. Взаимодействие бромной ртути с симметричным α-меркурированным l-ментиловым эфиром фенилуксусной кислоты в присутствии l-ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты

Ацетоновый раствор смеси 0,75 г (0,001 мол.) симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты (т. пл. 116—118°; $[\alpha]_D^{18}-5{,}5°$), 1,1 г (0,002 мол.) ментилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты (т. пл. 161—162°; $[\alpha]_D^{18}-96°$) и 0,36 г бромной ртути (0,001 мол.) нагревался до кипения в течение 8 час. Ацетон испарен, оставшееся вещество перекристаллизовано из четыреххлористого углерода. Получено вещество с т. пл. 157—158° и $[\alpha]_D^{18}-85{,}9°\pm1°$ ($C=0{,}781$; $l=2$; $\alpha_D-1{,}18°$).

При взаимодействии бромной ртути с 0,75 г симметричного соединения образуется 1,1 г эквимолекулярной смеси l-ментиловых эфиров d- и l-α-броммеркурфенилуксусных кислот, имеющей $[\alpha]_D^{18}-73°$. Если при этом бромная ртуть не «рацемизует» добавленный в реакционную смесь в количестве 1,1 г ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $[\alpha]_D^{18}-96°$, то угол вращения конечного продукта должен быть равен $\frac{-73°-96°}{2}=-84{,}5°$. Как видно, этот угол практически совпадает с углом вращения образовавшегося вещества в результате реакции. Таким образом, бромная ртуть реагирует с симметричным соединением, не затрагивая несимметричного, конфигурация которого сохраняется.

6. Взаимодействие бромной ртути с диастереомерными симметричными α-меркурированными l-ментиловыми эфирами фенилуксусной кислоты

а) Смесь 0,9 г (0,0012 мол.) симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты (т. пл. 119—122°; $[\alpha]_D^{18}-21{,}4°$) и 0,43 г (0,0012 мол.) бромной ртути в ацетоновом растворе нагревалась до кипения в течение 6 час. Окончание реакции констатируется по исчезновению из реакционной смеси бромной ртути (проба со щелочью). Ацетон испарен, остаток перекристаллизован из четыреххлористого углерода. Получено вещество с т. пл. 155—157° и $[\alpha]_D^{18}-72{,}6°$ ($C=0{,}784$; $l=2$; $\alpha_D-1{,}00°$). Смешанная проба с заведомым ментиловым эфиром α-броммеркурфенилуксусной кислоты (т. пл. 157—158°) депрессии точки плавления не дает (проба плавится при 156—157°). Таким образом, в результате реакции образуется эквимолекулярная смесь диастереомерных ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты.

б) Смесь 0,95 г (0,0013 мол.) симметричного α-меркурированного ментилового эфира фенилуксусной кислоты (т. пл. 118—120°; $[\alpha]_D^{18}-7{,}7°$) и 0,46 г (0,0013 мол.) бромной ртути в ацетоновом растворе нагревалась до кипения в течение 6 час. Контроль окончания реакции — как в предыдущем опыте. Ацетон испарен, остаток перекристаллизован из четыреххлористого углерода. Получено вещество с т. пл. 157—158° и $[\alpha]_D^{18}-72{,}5°$ ($C=0{,}69$; $l=2$; $\alpha_D-0{,}87$). Смешанная проба с заведомым ментиловым эфиром α-броммеркурфенилуксусной кислоты (т. пл. 157—158°) депрессии точки плавления не дает (проба плавится при 157—158°). Таким образом, в результате реакции образуется эквимолекулярная смесь диастереомерных ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Получены в чистом виде два диастереомерных симметричных α-меркурированных *l*-ментиловых эфира фенилуксусной кислоты.

2. Выяснен механизм симметризации ртутноорганических соединений жирного ряда, протекающей под действием нуклеофильных реагентов.

3. Впервые исследовано стереохимическое течение реакции электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома на примерах симметризации диастереомерных ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты и взаимодействия диастереомерных симметричных α-меркурированных ментиловых эфиров фенилуксусной кислоты с бромной ртутью. При этом показано, что реакция электрофильного замещения протекает с сохранением конфигурации у асимметрического углеродного атома в первом случае и с обращением — во втором случае.

4. Высказано предположение о причинах различного стереохимического течения реакций электрофильного замещения в исследованных случаях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Huhges, C. Ingold, C. Patel, J. Chem. Soc., 526 (1933); E. Hughes, C. Ingold, там же, 1571 (1933); I. Gleave, E. Hughes, C. Ingold, там же, 236 (1935); E. Hughes, C. Ingold, там же, 244 (1935); 255 (1936); E. Hughes, там же, 255 (1935); E. Hughes, U. Shapiro, там же, 1177 (1937); K. Cooper, E. Hughes, там же, 1183 (1937); L. Bateman, E. Hughes, там же, 1187 (1937); E. Hughes, U. Shapiro, там же, 1192 (1937); L. Bateman, E. Hughes, C. Ingold, там же, 881 (1938).
2. C. Swain, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1119 (1948); **71**, 2989 (1949).
3. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 649 (1953).
4. H. Phillips, J. Kenyon и сотр., J. Chem. Soc. 127, 2552 (1925); 2079 (1926); 188 (1927).
5. G. Woolett, V. Coulter, J. Am. Chem. Soc. 56, 1922 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

В. С. ЧУГУНОВ

О МАГНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ТЕТРАФЕНИЛСИЛАНА, ТЕТРА-*p*-ТОЛИЛСИЛАНА И ТРИ-*p*-ТОЛИЛФТОРСИЛАНА

Из литературных источников [1—3] известно, что синтез тетраарилсиланов, не отличающихся высокими пространственными трудностями, как, например, тетрафенилсилана и тетра-*p*-толилсилана, магнийорганическим способом протекает лишь при повышенных температурах, путем замены серного эфира более высококипящим растворителем. В обычных же условиях синтеза, даже при длительном кипячении магнийгалоидарила, взятого в большом количестве, в среде эфира с тетрахлорсиланом [4] или тетраэтоксисиланом [3], реакция заканчивается образованием соответствующего триарилгалоид- или триарилэтоксисилана. Однако, как показали наши исследования, тетрафенил- и тетра-*p*-толилсилан, в условиях магнийорганического синтеза, могут быть получены с хорошими выходами, если в качестве исходных продуктов применять фтористый кремний и избыток магнийгалоидарила. Так, например, при кипячении на водяной бане кремнефтористого натрия с двухкратным избытком магнийбромфенила нами был получен тетрафенилсилан с выходом до 30%, при одновременном образовании до 14% трифенилфторсилана [5]. В этих же условиях тетра-*p*-толилсилан [6] получается с выходом до 22% и ~10% три-*p*-толилфторсилана, плавящегося при 103—104°. Если же данные реагенты применять в стехиометрическом соотношении (из расчета на 1 г-мол SiF_4 : 4 г-мол. магний-*p*-бромтолила), то, несмотря на длительное кипячение смеси, образуется, как и в случае синтеза трифенилфторсилана, лишь три-*p*-толилфторсилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Тетрафенилсилан.** Из 24 г магния, 500 мл абсолютного эфира и 157 г бромбензола готовился магнийбромфенил. По растворении магния, при непрерывном перемешивании, пропускался в течение 5 час. фтористый кремний, получаемый прикапыванием 300 мл концентрированной серной кислоты к 25 г кремнефтористого натрия, смешанного с 15 г мелко растолченного стекла. Затем по отгонке эфира смесь кипятилась на водяной бане в течение 4 час. Комплекс, охлаждаемый ледяной водой, разлагался (при добавлении эфира) 30%-ной уксусной кислотой. Выделившийся не растворимый в эфире тетрафенилсилан отфильтровывался и был дважды перекристаллизован из толуола. Получено 11,5 г (с выходом до 30%, считая на фтористый кремний) мелко- кристаллического тетрафенилсилана, идентифицированного нами по температуре плавления (233—234°).

При разгонке эфирной вытяжки была собрана фракция с т. кип. 245—252° (при 30 мм), из которой, после перекристаллизации из эфира, выделилось 5,3 г трифенилфторсилана в виде прозрачных крупных призм, плавящихся при 63—64°, что соответствует литературным данным [5].

2. **Тетра-*p*-толилсилан.** К $^1/_2$ г-мол. магний-*p*-бромтолила, приготовленного из 12 г магния, 400 мл эфира и 85 г *p*-бромтолуола, прибавлялся в течение 3 час. фтористый кремний, полученный из 12,5 г кремне-

фтористого натрия, 150 мл серной кислоты и 8 г стеклянного порошка. По отгонке эфира смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 час., затем по охлаждении комплекс был также, как указывалось выше, разложен, а выделившийся из эфирного раствора тетра-*p*-толилсилан перекристаллизован из толуола. Полученный в количестве 5 г мелко-кристаллический тетра-*p*-толилсилан плавится при 226—227°; выход 22%.

При разгонке эфирной вытяжки были собраны 2 фракции. Из фракции (I) с т. кип. 205—214° (при 35 мм) после перекристаллизации из эфира в качестве побочного продукта был выделен в количестве 0,6 г *p*-дитолил, плавящийся при 121°. Из фракции (II), полученной в количестве 5,4 г при т. кип. 245—252° (при 35 мм), было выделено 2,1 г (с выходом до 10%, считая на SiF_4) три-*p*-толилфторсилана, плавящегося при 103—104°. Три-*p*-толилфторсилан кристаллизуется из эфира так же, как и трифенилфторсилан, в виде прозрачных крупных призм. В атмосферных условиях он перегоняется при 324—327° без разложения. Очень хорошо растворим в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Найдено %: Si 8,5; 8,1
$C_{21}H_{21}SiF$. Вычислено %: Si 8,7
Найдено %: F 6,0; 6,2; *M* 328; 334
$C_{21}H_{21}SiF$. Вычислено %: F 5,9; *M* 324

3. Три-*p*-толилфторсилан. В эфирный раствор магний-*p*-бромтолила, приготовленного из 12 г магния и 85 г *p*-бромтолуола, пропускался в течение 5 час. фтористый кремний, полученный из 25 г кремнефтористого натрия, 300 мл концентрированной серной кислоты и 15 г стеклянного порошка. После отгонки эфира смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 час. и по охлаждении комплекс был разложен 30%-ной уксусной кислотой. В указанных условиях выделения не растворимого в эфире тетра-*p*-толилсилана не наблюдалось. При разгонке эфирной вытяжки была выделена в количестве 24,6 г фракция с т. кип. 246—252° (при 35 мм), из которой после перекристаллизации из эфира было получено 17,5 г (с выходом 42%, считая на SiF_4) три-*p*-толилфторсилана, свойства которого приведены выше.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в условиях магнийорганического синтеза, при взаимодействии фтористого кремния с двухкратным избытком магнийбромфенила или магний-*p*-бромтолила, получаются с хорошими выходами соответствующие тетраарилсиланы.

2. Впервые синтезирован три-*p*-толилфторсилан и охарактеризованы его свойства.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
22.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. N. W. Cusa a. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., 2040 (1933).
2. З. М. Манулкин и Ф. Якубова, ЖОХ **10**, 1300 (1940).
3. А. В. Топчиев и Н. С. Наметкин, ДАН **80**, 6, 897 (1951).
4. N. Dilthey u. F. Eduardoff, Ber. **37**, 1139 (1904).
5. Г. В. Медокс и Н. З. Котелков, ЖОХ **7**, 2007 (1937).
6. W. C. Schumb a. C. M. Sotter, J. Am. Chem. Soc. **61**, 363 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 5

М. И. КАБАЧНИК и Е. С. ШЕПЕЛЕВА

О РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С ХЛОРФОСФИНАМИ

В предыдущих статьях мы показали [1], что при нагревании альдегидов с треххлористым фосфором в запаянных трубках или в автоклаве до 160—250° образуются хлорангидриды α-хлорированных первичных фосфиновых кислот:

$$RCHO + PCl_3 = RCHCl - POCl_2.$$

Если вместо треххлористого фосфора применить диарилхлорфосфиг, то можно с удовлетворительным выходом получить ариловый эфир хлоралкилфосфиновой кислоты [2]:

$$RCHO + Cl - P\begin{matrix} OAr \\ OAr \end{matrix} = RCHCl - PO(OAr)_2.$$

Представляло интерес выяснить, в какой мере применима наша реакция к хлорфосфинам, т. е. к веществам, уже содержащим в молекуле C—P-связи. Если хлорфосфины вступают в эту реакцию подобно треххлористому фосфору, то в результате должен образоваться хлорангидрид вторичной фосфиновой кислоты, хлорированной в α-положении. Так, например, из алкилдихлорфосфинов и альдегидов должны образоваться хлорангидриды хлоралкилалкилфосфиновых кислот:

$$RCHO + R'PCl_2 = \begin{matrix} RClCH \\ R' \end{matrix} P \begin{matrix} =O \\ Cl \end{matrix}$$

Соответственно, из диарилхлорфосфинов должны образоваться окиси диарилхлоралкилфосфинов:

$$RCHO + Ar_2PCl = RClCH - \overset{O}{\overset{\|}{P}} \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}.$$

Так оно в действительности и оказалось. Мы исследовали реакцию параформальдегида с наиболее доступными дихлорфосфинами — этилдихлорфосфином [3] и фосфенилхлоридом [4]. Этилдихлорфосфин и параформальдегид реагируют при нагревании в запаянной трубке до 200° в течение 2,5 час., образуя с 36%-ным выходом хлорангидрид хлорметилэтилфосфиновой кислоты (I). Это вещество обладает всеми свойствами хлорангидрида; так, при выливании его в этиловый спирт атом хлора гладко замещается на этоксильную группу и образуется этиловый эфир хлорметилэтилфосфиновой кислоты (II).

Реакция фосфенилхлорида с параформальдегидом требует более жестких условий: трубки со смесью хлорфосфина и параформальдегида нужно нагревать до 230—250°. Хлорангидрид хлорметилфенилфосфиновой кислоты (III) образуется с 47%-ным выходом. Выливанием хлорангидрида хлор-

метилфенилфосфиновой кислоты в охлажденные абсолютные метиловый или этиловый спирты можно получить соответствующие эфиры (V) и (VI). Это — бесцветные глицеринообразные жидкости, легко растворимые в воде и органических растворителях. При гидролизе хлорангидрида хлорметилфенилфосфиновой кислоты наступает небольшое разогревание и образуется кристаллическая хлорметилфенилфосфиновая кислота (IV).

Дифенилхлорфосфин реагирует с параформальдегидом при нагревании в запаянной трубке до 240—250° в течение 2 час.; образуется очень высококипящее вещество — окись дифенилхлорметилфосфина (VII) с выходом до 40%. Константы полученных веществ приведены в таблице.

Таблица

№	Формула вещества	Т. кип. в °C (давление в мм рт. ст.)	Т. пл. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено *
(I)	$(C_2H_5)(ClCH_2)P(O)Cl$	83—84 (3,5)	—	1,3628	1,4937	34,35	34,32
(II)	$(C_2H_5)(ClCH_2)P(O)OC_2H_5$	78—78,5 (3)	—	1,1632	1,4570	39,92	39,96
(III)	$(C_6H_5)(ClCH_2)P(O)Cl$	116—117 (2)	47—49	—	—	—	—
(IV)	$(C_6H_5)(ClCH_2)P(O)OH$	— —	93—93,5	—	—	—	—
(V)	$(C_6H_5)(ClCH_2)P(O)OCH_3$	125—126 (2,5)	—	1,2654	1,5409	50,76	50,21
(VI)	$(C_6H_5)(ClCH_2)P(O)OC_2H_5$	132—134 (2,5)	—	1,2329	1,5275	54,53	54,83
(VII)	$(C_6H_5)(C_6H_5)P(O)CH_2Cl$	146—147 (2)	122—124	—	—	—	—

* Атомная рефракция фосфора в производных вторичных фосфиновых кислот неизвестна. Мы вывели значение $AR_P = 4,85$ из ограниченного числа данных; поэтому естественно считать его предварительным.

Мы полагаем, что механизм образования вторичных фосфиновых кислот из параформальдегида и дихлорфосфинов вполне подобен рассмотренному нами ранее механизму реакции треххлористого фосфора с альдегидами [1]. Именно, в первой стадии, протекающей уже на холоду, альдегид, в количестве двух молей, присоединяется к дихлорфосфину с образованием дихлоралкилового эфира фосфинистой кислоты:

$$2RCHO + R'PCl_2 = R'P\begin{matrix} /OCHClR \\ \backslash OCHClR \end{matrix}$$

Эти вещества должны быть чрезвычайно склонны к арбузовской перегруппировке, которая должна протекать без добавления извне галоидного алкила, но под влиянием галоидалкильной функции, содержащейся в эфирной группе. С одной стороны, Арбузов и Ризположенский [5]

недавно показали, что эфиры этилфосфинистой кислоты очень легко вступают в арбузовскую перегруппировку; а легкость перегруппировки эфиров фенилфосфинистой кислоты давно известна из работ А. Е. Арбузова [6]. С другой стороны, Абрамов [7] показал, что α-хлорированные эфиры вызывают арбузовскую перегруппировку триалкилфосфитов уже на холоду. Поэтому несомненно, что дихлорметиловый (или аналогичный) эфир этил- или фенилфосфинистой кислоты, раз образовавшись, немедленно претерпевает арбузовскую перегруппировку с образованием хлорметилового (хлоралкилового) эфира вторичной хлорметилэтил-(или фенил-)фосфиновой кислоты:

$$R'-P\begin{matrix}\diagup OCHClR\\ \diagdown OCHClR\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R'\diagdown\\ RClCH\diagup\end{matrix}P\begin{matrix}\diagup OCHClR\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

Как протекает перегруппировка — внутримолекулярно или межмолекулярно, сказать заранее нельзя. В первом случае промежуточное фосфониевое соединение может быть только циклическим:

$$R'-P\begin{matrix}\diagup OCHClR\\ \diagdown OCHClR\end{matrix} \longrightarrow RCH-\overset{R'\;\;Cl}{\overset{\diagdown\;\diagup}{P}}-OCHClR \;\;(\text{цикл }RCH-O-P)$$

$$[A]$$

$$RCH-\overset{R'\;\;Cl}{\overset{\diagdown\;\diagup}{P}}-OCHClR \;(\text{цикл }RCH-O-P) \longrightarrow RClCH-\overset{R'}{\overset{|}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}}-OCHClR$$

Во втором случае промежуточное фосфониевое соединение должно иметь полимерный характер, так как оно образуется за счет алкилирования атома фосфора одной молекулы хлоралкильной группой другой молекулы. Если изображать только повторяющееся звено полимерного фосфониевого соединения, то межмолекулярную перегруппировку следует представить так:

$$n\,R'-P\begin{matrix}\diagup OCHClR\\ \diagdown OCHClR\end{matrix} \longrightarrow \left|-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{R'\;\;Cl}{\overset{\diagdown\;\diagup}{\underset{\underset{OCHClR}{|}}{P}}}-O-\right|_n$$

$$\left|-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{R'\;\;Cl}{\overset{\diagdown\;\diagup}{\underset{\underset{OCHClR}{|}}{P}}}-O-\right|_n \longrightarrow n\,Cl\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{R'}{\overset{|}{\underset{\underset{OCHClR}{|}}{P}}}=O$$

Образование (как и в случае реакции параформальдегида с треххлористым фосфором [1]) большого неперегоняющегося остатка говорит о том, что межмолекулярное течение реакции, несомненно, имеет место, так как только при этом может образоваться полимерный остаток; он образуется во второй фазе арбузовской перегруппировки при отщеплении боковых хлоралкильных групп с сохранением цепи главных валентностей:

$$\left|-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{R'\;\;Cl}{\overset{\diagdown\;\diagup}{\underset{\underset{OCHClR}{|}}{P}}}-O-\right|_n = \left|-\overset{R}{\overset{|}{CH}}-\overset{R'}{\overset{|}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}}-O-\right|_n + n\,RCHCl_2$$

Имеет ли место одновременно внутримолекулярное алкилирование по схеме [A], сказать пока нельзя.

Последней стадией процесса образования хлорангидрида вторичной хлоралкилалкилфосфиновой кислоты является обменная реакция продукта арбузовской перегруппировки со вторым молем исходного дихлорфосфина:

$$2\ (R')(RClCH)P(=O)(OCHClR) + R'PCl_2 \rightleftarrows 2\ (R')(RClCH)P(=O)Cl + R'-P(OCHClR)_2$$

Образуется конечный продукт реакции — хлорангидрид хлоралкилалкилфосфиновой кислоты и снова дихлоралкиловый эфир фосфинистой кислоты $R'-P(OCHClR)_2$. Последний вновь перегруппировывается по Арбузову и т. д., пока весь дихлорфосфин не вступит в реакцию.

Предполагаемый нами механизм реакции дифенилхлорфосфина с параформальдегидом приведем без пояснений:

$$CH_2O + (C_6H_5)_2PCl \rightarrow (C_6H_5)_2P-OCH_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_2P(Cl)\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle \text{ или } \left| -CH_2-P(C_6H_5)(Cl)-O- \right|_n \rightarrow (C_6H_5)_2P(=O)CH_2Cl$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид вторичной хлорметилэтилфосфиновой кислоты (I). Этилдихлорфосфин нами синтезирован по Михаэлису [3]. 13,1 г этилдихлорфосфина и 3 г параформальдегида были слиты при охлаждении, запаяны в трубку и нагреты до 200 ° в течение 2,5 час. Светложелтая подвижная жидкость разгонялась в вакууме. После четырех последовательных разгонок выделена фракция с т. кип. 83—84° при 3,5 мм в количестве 5,8 г.

Хлорангидрид вторичной хлорметилэтилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную легко подвижную жидкость; n_D^{20} 1,4937; d_4^{20} 1,3628; найдено MR_D 34,35; вычислено MR_D 34,32. Выход 36% от теоретического.

Найдено %: С 22,61; 22,70; Н 4,28; 4,38; Р 18,76; 19,17
$C_3H_7OPCl_2$ Вычислено %: С 22,35; Н 4,34; Р 19,25

Этиловый эфир вторичной хлорметилэтилфосфиновой кислоты (II). 2,6 г хлорангидрида хлорметилэтилфосфиновой кислоты при охлаждении вылиты в 12 мл абсолютного этилового спирта и оставлены стоять на ночь. После отгонки избытка спирта реакционная смесь разгонялась в вакууме. После двух перегонок получено 1,5 г (72% от теоретического) вещества с т. кип. 78—78,5° при 3 мм.

Этиловый эфир вторичной хлорметилэтилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную жидкость; d_4^{20} 1,1632; n_D^{20} 1,4570; найдено MR_D 39,92; вычислено MR_D 39,96.

Найдено %: Р 18,34
$C_5H_{12}O_2PCl$. Вычислено %: Р 18,19

Хлорангидрид вторичной хлорметилфенилфосфиновой кислоты (III). Фосфенилхлорид был синтезирован по методу Михаэлиса, улучшенному

Деем [4]. 17,9 г фосфенилхлорида и 3 г параформальдегида были прогреты в запаянной трубке 2 часа до 230—240°. Образовалась подвижная желтая жидкость, которая разгонялась в вакууме. Получено 9,9 г вещества (47%) с т. кип. 116—117° при 2 мм, быстро кристаллизующегося в приемнике.

Хлорангидрид вторичной хлорметилфенилфосфиновой кислоты представляет собой белые гигроскопичные кристаллы, плавящиеся в запаянном капилляре при 47—49°.

Найдено %: P 14,46; 14,51
$C_7H_7OPCl_2$. Вычислено %: P 14,83

Вторичная хлорметилфенилфосфиновая кислота (IV). 2 г хлорангидрида хлорметилфенилфосфиновой кислоты растворены в 15 мл воды; наблюдалось небольшое разогревание и выделение хлористого водорода. Многократным выпариванием с водой получены кристаллы; они перекристаллизовывались из сухого бензола с добавкой петролейного эфира и затем — из воды. Выход 60% от теоретического; т. пл. 93—93,5°. Кислота легко растворима в абсолютном спирте при слабом нагревании, трудно — в бензоле, петролейном эфире, воде и эфире.

Найдено %; C 44,13; 44,44; H 4,43; 4,44; P 16,10; 15,90
$C_7H_8O_2PCl$. Вычислено %: C 44,09; H 4,20; P 16,28

Метиловый эфир вторичной хлорметилфенилфосфиновой кислоты (V). 3 г хлорангидрида хлорметилфенилфосфиновой кислоты при охлаждении растворены в 15 мл абсолютного метилового спирта и оставлены на ночь. После отгонки избытка спирта реакционная смесь резгонялась в вакууме. После двух разгонок выделена фракция (1,4 г, или 47%), кипящая при 125—126° при 2,5 мм. Вещество представляет собой бесцветную жидкость; n_D^{20} 1,5409; d_4^{20} 1,2654; найдено MR_D 50,76; вычислено MR_D 50,21.

Найдено %: P 14,95; 14,82
$C_8H_{10}O_2PCl$. Вычислено %: P 15,17

Этиловый эфир хлорметилфенилфосфиновой кислоты (VI). 5 г хлорангидрида хлорметилфенилфосфиновой кислоты растворены при охлаждении в 20 мл абсолютного этилового спирта и оставлены на ночь. После двух последовательных разгонок получено 2 г вещества (48% от теоретического) с т. кип. 132—134° при 2,5 мм; бесцветная жидкость; n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,2329; найдено MR_D 54,53; вычислено MR_D 54,83.

Найдено %: C 50,01; 50,00; H 5,66; 5,65
$C_9H_{12}O_2PCl$. Вычислено %: C 49,43; H 5,49

Окись хлорметилдифенилфосфина (VII). Дифенилхлорфосфин был нами синтезирован по Мейзенгеймеру с сотрудниками [8]. 2,2 г дифенилхлорфосфина и 0,3 г параформальдегида прогреты в запаянной трубке 2 часа до 230—240°. После двух разгонок получено 0,8 г вещества с т. кип. 146—147° при 2 мм, которое легко закристаллизовывается при охлаждении ниже точки плавления и представляет собой белые гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 122—124° в мутную жидкость, просветлевающую при 135—137°. Выход 40% от теоретического.

Найдено %: P 12,30; 11,97
$C_{13}H_{12}OPCl$. Вычислено %: P 12,37

ВЫВОДЫ

1. Показано, что параформальдегид реагирует с алкил- и арилдихлорфосфинами с образованием хлорангидридов вторичных алкил- (или -арил)-хлорметилфосфиновых кислот; получены свободные кислоты и их эфиры.

2. Показано, что дифенилхлорфосфин реагирует с параформальдегидом с образованием окиси дифенилхлорметилфосфина.

3. Высказано предположение, что механизм реакции хлорфосфинов с альдегидами подобен таковому при реакции треххлористого фосфора с альдегидами и включает стадии образования α-хлорированного фосфинистого эфира, его арбузовскую перегруппировку и обмен эфирных групп на хлор.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
31.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 39 (1950), М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 185 (1951).
2. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, ДАН 75, № 2, 219 (1950).
3. A. Michaelis, Ber. 13, 2174 (1880).
4. A. Michaelis, Ann. 181, 265 (1876); W. T. Dye, J. Am. Chem. Soc. 70, 7, 2595 (1948).
5. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 847 (1952).
6. А. Е. Арбузов, ЖОХ 4, 898 (1934).
7. В. С. Абрамов, Е. В. Сергеева, И. В. Челпанова, ЖОХ 14, 1030 (1944).
8. Y. Meisenheimer, H. Glawe, H. Greeske, A. Shorning, E. Vieweg, Ann. 449, 228 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

М. И. КАБАЧНИК и Т. Я. МЕДВЕДЬ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА α-АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 1

α-Аминоалкилфосфиновые кислоты до последнего времени были веществами трудно доступными. Авторы настоящей статьи получили первый представитель этого класса соединений — аминометилфосфиновую кислоту из эфира хлорметилфосфиновой кислоты нагреванием его с 25%-ным водным аммиаком в запаянной трубке до 150° в течение 2 час. [1]

$$ClCH_2PO(OR)_2 + 3NH_3 + H_2O = NH_2CH_2PO(OC_2H_5)ONH_4 + NH_4Cl + C_2H_5OH$$

и последующим омылением образовавшегося кислого эфира. Исходный эфир хлорметилфосфиновой кислоты легко синтезируется в две стадии из параформальдегида и треххлористого фосфора и, затем, — спирта по методу, разработанному в нашей лаборатории Кабачником и Шепелевой [2]:

$$PCl_3 + CH_2O = ClCH_2POCl_2;$$

$$ClCH_2POCl_2 + 2C_2H_5OH = ClCH_2PO(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

Таким образом, весь синтез аминометилфосфиновой кислоты был осуществлен в три стадии.

Описано несколько других случаев синтеза аминоалкилфосфиновых кислот. Так, аминометилфосфиновая кислота была получена из бромметилфталимида и дибутилфосфита натрия с последующим гидролизом фталимидного производного бромистоводородной кислотой [3]:

$$C_6H_4(CO)_2N-CH_2Br + NaPO(OC_4H_9) \rightarrow C_6H_4(CO)_2N-CH_2PO(C_4H_9)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{HBr} NH_2CH_2PO(OH)_2.$$

По патентным данным аминометилфосфиновую кислоту можно получить также из метилольных производных амидов кислот и треххлористого фосфора; первоначально образовавшийся хлорангидрид ацилированной аминокислоты подвергается полному гидролизу [4]:

$$RCONHCH_2OH + PCl_3 \rightarrow RCONHCH_2OPCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCONHCH_2POCl_2 \xrightarrow{\text{гидролиз}} NH_2CH_2PO(OH)_2.$$

Косолапов синтезировал α-аминобензилфосфиновую кислоту [5], воспользовавшись для этого *p*-нитрофенилгидразоном бензоилфосфиновой кислоты, полученной им по методу Кабачника и Российской [6]; для этого потребовалось глубокое восстановление *p*-нитрофенилгидразона:

$$C_6H_5COCl + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow C_6H_5COPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{ArNHNH_2} C_6H_5\underset{\underset{N\cdot NHAr}{\|}}{C} - PO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H} C_6H_5\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - PO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}PO(OH)_2$$

Им же получена α-амино-α-фенилэтилфосфиновая кислота из соответствующего хлористого соединения [7].

Приведенный выше способ получения аминометилфосфиновой кислоты из эфира хлорметилфосфиновой кислоты, разработанный нами, несомненно, проще, чем указанные другие способы, однако и он требует значительной затраты труда и времени, особенно в части выделения продуктов реакции из реакционной смеси. Все описанные методы синтеза аминофосфиновых кислот не имеют общего характера и многостадийны, так что аминофосфиновые кислоты остаются по этим методам труднодоступными веществами.

Вместе с тем, представляется целесообразным разработать простой и легко осуществимый метод синтеза веществ этого класса. Достаточно указать, что α-аминофосфиновые кислоты являются фосфорными аналогами α-аминокарбоновых кислот, биологическое значение которых огромно. Изучение же свойств α-аминофосфиновых кислот тормозится отсутствием хорошего общего способа синтеза.

В прошлом году мы сообщили, что нами найден новый способ синтеза эфиров α-аминофосфиновых кислот в одну стадию реакцией альдегидов, диалкилфосфитов и аммиака [8]:

$$RCHO + HPO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = R\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\cdot PO(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Реакция была проведена на примере бензальдегида и пиперональ и диэтил- и дибутилфосфита.

Позднее в печати появилось сообщение Филдса [9] о получении эфиров α-аминофосфиновых кислот (действием на диалкилфосфиты первичными и вторичными аминами и альдегидами). При этом автор указывает, что реакция применима лишь для синтеза эфиров замещенных при азоте аминоалкилфосфиновых кислот. Соответствующие свободные аминофосфиновые кислоты Филдсом также не были получены. Мы, однако, нашли, что синтез незамещенных аминофосфиновых кислот—наиболее интересных в этом классе соединений, как это показывается в настоящей статье, осуществляется с неизменным успехом.

Настоящая статья посвящена результатам более подробного исследования реакции ароматических альдегидов с аммиаком и диалкилфосфитами. Прежде всего было выяснено, в какой мере она является общей. Мы синтезировали аминофосфиновые кислоты, исходя из бензальдегида, *p*-толуилового альдегида, куминового альдегида, анисового альдегида, пиперональ и ванилина. Реакция осуществлялась нагреванием в запаянных ампулах на водяной бане эквимолекулярных количеств альдегида и диалкилфосфористой кислоты с небольшим избытком 10%-ного спиртового раствора аммиака; при этом образуются по приведенному выше уравнению соответствующие эфиры α-аминофосфиновых кислот. Для выделения из реакционной смеси мы переводили эти эфиры в хорошо кристаллизующиеся соли — хлоргидраты или пикраты. В табл. 1 приведены полученные таким способом соли эфиров α-аминофосфиновых кислот. Из солей эфиров α-аминофосфиновых кислот выделялись свободные кислоты нагреванием с разбавленной соляной кислотой (1 : 1) до 110—130° в течение нескольких часов. При этом происходит омыление эфирных групп, а при последую-

Таблица 1

Исходный альдегид	Диалкилфосфит	Выделенная соль	Т. пл. в °C	Выход в %
C_6H_5CHO	$HPO(OC_2H_5)_2$	(1) $C_6H_5CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	158—159	38
		(1A) $C_6H_5CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2HOC_6H_2(NO_2)_3$	174	—
	$HPO(OC_4H_9)_2$	(2) $C_6H_5CHPO(OC_4H_9)_2$ $\vert$ NH_2HCl	149	20
$CH_3C_6H_4CHO$-1,4	$HPO(OC_2H_5)$	(3) $CH_3C_6H_4CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	149	8
		(3A) $CH_3C_6H_4CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2HOC_6H_2(NO_2)_3$	187	16
$(CH_3)_2{>}CHC_6H_4CHO$-1,4	$HPO(OC_2H_5)_2$	(4) $(CH_3)_2{>}CHC_6H_4CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ NH_2HCl	167	35
$CH_3OC_6H_4CHO$-1,4	$HPO(OC_2H_5)_2$	(5) $CH_3OC_6H_4CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	160	32
$CH_2{<}(O)(O){>}C_6H_3CHO$-1,3,4	$HPO(OC_2H_5)_2$	(6) $CH_2{<}(O)(O){>}C_6H_3CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	145	43
		(6A) $PO(OC_2H_5)OH$ $\vert$ $CH_2{<}(O)(O){>}C_6H_3CH$ $\vert$ NH_2	240	—
	$HPO(OC_4H_9)_2$	(6B) $PO(OC_4H_9)_2$ $\vert$ $CH_2{<}(O)(O){>}C_6H_3CH$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	160	14
$(CH_3O)(OH){>}C_6H_3CHO$-1,3,4	$HPO(OC_2H_5)_2$	(7) $(CH_3O)(OH){>}C_6H_3CHPO(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $NH_2\cdot HCl$	181	32

щем выпаривании досуха хлоргидрат аминокислоты превращается во внутреннюю соль с выделением хлористого водорода:

$$\underset{\displaystyle NH_2\cdot HCl}{R\cdot CH}\cdot PO(OR')_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} \underset{\displaystyle NH_2\cdot HCl}{R\cdot CH}PO(OH)_2 \rightarrow \underset{\displaystyle N^{+}H_3}{R\cdot CH} - PO(OH)O^{-} + HCl.$$

Полученные таким образом свободные аминофосфиновые кислоты представлены в табл. 2. Все аминофосфиновые кислоты представляют собой твердые высокоплавкие кристаллические тела, обладающие сильно кислыми свойствами и титрующиеся, как одноосновные кислоты.

Что касается механизма реакции образования аминофосфиновых кислот из альдегидов, диалкилфосфитов и аммиака, то первые указания на

Таблица 2

α-Аминоалкилфосфиновая кислота	Т. пл. в °C	Выход в %	α-Аминоалкилфосфиновая кислота	Т. пл. в °C	Выход в %
(1B) $C_6H_5-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	273	72	(5A) $CH_3O-C_6H_4-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	268—269	85
(3B) $CH_3-C_6H_4-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	276	81	(6C) $CH_2O_2{=}C_6H_3-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	255	35
(4A) $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	287	60	(7A) $(H_3CO)(OH)C_6H_3-CH(NH_2)-PO(OH)_2$	215	81

этот счет мы получили при изучении влияния температуры реакции на выход аминофосфиновых кислот. Если реакцию альдегида, диалкилфосфита и аммиака проводить не при 100°, а при более высокой температуре, то, наряду с эфиром аминокислоты, образуется частично омыленное производное, именно — кислый эфир. Так, например, при нагревании до 130—140° пиперональя со спиртовым аммиаком и диэтилфосфитом образуется, наряду с эфиром соответствующей аминокислоты, также и кислый эфир строения

$$CH_2{<}O_2{>}C_6H_3-CH(NH_2)-PO(OC_2H_5)OH$$

Это вещество нейтрально и при омылении превращается в свободную аминокислоту. Образование кислого эфира, несомненно, следует связать с наличием в реакционной смеси воды, выделяющейся при реакции аммиака с альдегидом и диалкилфосфитом. При проведении реакции при комнатной температуре эфир аминоалкилфосфиновой кислоты образуется в незначительном количестве. Основным продуктом реакции является эфир оксиалкилфосфиновой кислоты (на примере бензальдегида и диэтилфосфита). Следовательно, в присутствии аммиака диалкилфосфиты реагируют на холоду с альдегидами с образованием эфиров оксиалкилфосфиновых кислот, а при нагревании — с образованием эфиров аминоалкилфосфиновых кислот.

Образование эфиров оксиалкилфосфиновых кислот из диалкилфосфитов и альдегидов при каталитическом действии алкоголята натрия изучал Абрамов [10]. Он показал, что реакция эта протекает с саморазогреванием и соответствует уравнению:

$$RCHO + HPO(OR')_2 \xrightarrow{R'ONa} R \cdot CH(OH) \cdot PO(OR')_2.$$

В нашем случае, повидимому, роль катализатора-основания играет аммиак:

$$RCHO + HPO(OR')_2 \xrightarrow{NH_3} RCH(OH)PO(OR')_2.$$

Вполне естественно было предположить, что оксиалкилфосфиновые кислоты являются промежуточными продуктами в нашем синтезе амино-

алкилфосфиновых кислот и что во второй стадии, протекающей при нагревании, имеет место реакция замещения:

$$RCH(OH)PO(OR')_2 + NH_3 \rightarrow RCH(NH_2)PO(OR')_2 + H_2O.$$

Однако такое предположение противоречило данным Филдса [9], который, обсуждая механизм реакции аминов с альдегидами и диалкилфосфитами, пишет, что оксиалкилфосфиновые кислоты при низких температурах (56—118°) вовсе не реагируют с аминами, а при высоких температурах (175°) происходит полное осмоление реакционной смеси. Поэтому первые опыты по превращению оксиалкилфосфиновых кислот в аминоалкилфосфиновые кислоты мы проводили в присутствии алкоголята натрия как катализатора. Действительно, при этом происходит реакция замещения оксигруппы на аминогруппу. В связи с этим представилось возможным проводить синтез аминоалкилфосфиновой кислоты следующим образом: сначала из бензальдегида и диалкилфосфита в условиях Абрамова получить эфир оксибензилфосфиновой кислоты, а затем, не выделяя его из реакционной смеси, добавить спиртового раствора аммиака и нагреть в запаянной трубке для превращения оксиэфира в аминоэфир. Этот путь синтеза аминобензилфосфиновой кислоты мы также осуществили. В дальнейшем, однако, оказалось, что применение катализатора излишне. Как мы уже упоминали, образование эфира оксикислоты из альдегида и диалкилфосфита легко протекает на холоду в присутствии аммиака. Вторая стадия синтеза — замещение оксигруппы на аминогруппу — также протекает при простом нагревании в запаянной трубке оксиэфира со спиртовым аммиаком до 100°.

Эти опыты выясняют механизм образования эфира аминоалкилфосфиновой кислоты при нагревании бензальдегида с диалкилфосфитом и спиртовым аммиаком. Можно предположить, что сначала более быстро протекает присоединение диалкилфосфита к альдегиду при каталитическом действии аммиака; при этом образуется эфир оксибензилфосфиновой кислоты. Этот эфир при нагревании с аммиаком замещает оксигруппу на аминогруппу и образуется эфир аминобензилфосфиновой кислоты. Весь процесс можно представить следующими уравнениями ($\ddot{B} = NH_3$ или RO^-):

$$(RO)_2POH + \ddot{B} \rightleftarrows (RO)_2PO^- + BH^+ \tag{I}$$

$$RCH{=}O + (RO)_2PO^- \rightarrow R-CH(O^-)PO(OR)_2$$

$$R-CH(O^-)PO(OR)_2 + BH^+ \rightleftarrows R-CH(OH)PO(OR)_2 + \ddot{B}$$

$$NH_3 + RCH(OH)PO(OR)_2 \rightarrow N^+H_3-CH(R)PO(OR)_2 + OH^- \rightleftarrows NH_2-CH(R)PO(OR)_2 + H_2O \tag{II}$$

Реакцию образования эфиров аминоалкилфосфиновых кислот из альдегидов, аммиака и диалкилфосфитов естественно сопоставить с известной реакцией Зелинского — образованием аминонитрилов при действии цианистого аммония на альдегиды [11]. И здесь синильная кислота,

выступая в качестве характерного нуклеофильного реагента, присоединяется к карбонильной группе и в отсутствие аммиака:

$$RCH=O+\bar{C}N \rightarrow R-CH\begin{matrix}O^-\\ \\CH\end{matrix} \rightarrow RCH(OH)CN.$$

Однако в присутствии аммиака образуются не оксинитрилы, а аминонитрилы:

$$NH_3+\begin{matrix}R\quad OH\\ CH\\ CN\end{matrix} \rightarrow \overset{+}{N}H_3-\begin{matrix}R\\ CH\\ CN\end{matrix}+OH^- \rightleftarrows NH_2-\begin{matrix}R\\ CH\\ CN\end{matrix}+H_2O$$

Известно также, что готовые оксинитрилы могут быть превращены в аминонитрилы при действии спиртового аммиака [12]:

$$RCH(OH)CN+NH_3=RCH(NH_2)CN+H_2O$$

К тому же типу реакций, повидимому, относится реакция Родионова [13], при которой одновременное действие аммиака и малоновой кислоты на альдегиды приводит к образованию β-аминокарбоновых кислот:

$$NH_3+RCHO+CH_2(COOH)_2 \rightarrow \underset{NH_2}{RCH}-CH_2COOH+H_2O+CO_2.$$

Равным образом и бисульфит аммония присоединяется к альдегидам с образованием α-аминосульфоновых кислот [14]:

$$NH_4HSO_3+RCHO \rightarrow R\cdot CH\begin{matrix}NH_2\\ \\SO_3H\end{matrix}$$

Диалкилфосфиты во многих реакциях напоминают, с одной стороны, β-дикарбонильные соединения (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир) — эта аналогия в свое время была последовательно проведена Арбузовым [15], а с другой стороны, — такие вещества, как синильная кислота или сернистая кислота, вопрос о диадной таутомерии которых является предметом длительного обсуждения. Во всяком случае и в том и в другом случае имеет место способность давать два ряда производных по диадному типу. Исходя из этих сопоставлений, можно предположить, что образование α-аминозамещенных производных типа $R-CH\begin{matrix}NH_2\\ \\X\end{matrix}$ при действии альдегидов и аммиака является общей реакцией для всех веществ HX, являющихся слабыми кислотами и способных двойственно реагировать по диадному или триадному типу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлоргидрат диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты. 6 г бензальдегида, 8 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных ампулах на кипящей водяной бане в течение 7 час.; затем реакционная смесь упаривалась на кипящей водяной бане до неизменя-

ющегося остатка. Остаток, желтоватый сироп, растворялся в небольшом количестве абсолютного этилового спирта и к раствору прибавлялся сухой эфир до появления мути. При охлаждении ледяной водой в раствор был пропущен сухой хлористый водород. Выпавший осадок отфильтрован и промыт сухим эфиром. Получены бесцветные кристаллы; они хорошо растворяются в воде, в метиловом и этиловом спиртах, не растворимы в бензоле, ацетоне, эфире. Из диоксана вещество кристаллизуется в виде тонких бесцветных игл; оно плавится с разложением при 158—159°. Получено 6 г вещества, или 38% от теоретического

Найдено %: N 5,0; 4,9; P 11,0; 11,1; Cl 12,3; 12,4
$C_{11}H_{19}NPO_3Cl$. Вычислено %: N 5,0; P 11,1; Cl 12,7

Хлоргидрат дибутилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты получен подобно предыдущему из 10,6 г бензальдегида, 19,4 г дибутилфосфористой кислоты и 40 мл 7%-ного раствора аммиака в абсолютном бутиловом спирте. Вещество хорошо растворимо в воде и метиловом спирте; может быть перекристаллизовано из этилового спирта и диоксана; т. пл. 149°, выход 6,7 г, или 20% от теоретического.

Найдено %: C 53,2; 53,2; H 7,8; 8,1; N 4,4; 4,1; P 9,1; 9,0
$C_{15}H_{26}NPO_3Cl$. Вычислено %: C 53,7; H 8,1; N 4,2; P 9,3

Пикрат диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты. 3,5 г хлоргидрата диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты (т. пл. 155°) обрабатывался водным 3%-ным раствором $NaHCO_3$. Раствор экстрагировались эфиром. Эфирный раствор сушили над сернокислым натрием и затем эфир отгонялся. В остатке — желтоватая маслянистая жидкость (диэтиловый эфир α-аминобензилфосфиновой кислоты), которую не удалось очистить. Жидкость растворялась в сухом этиловом эфире и добавлялся эфирный раствор пикриновой кислоты. Выпал желтый кристаллический осадок с т. пл. 174.

Найдено %: N (в NH_2) 2,7; 2,6; P 6,9; 6,6
$C_{17}H_{21}N_4PO_{10}$. Вычислено %: N 3,0; P 6,6

α-Аминобензилфосфиновая кислота. 2 г хлоргидрата диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты и 50 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной ампуле при 120—140° в течение 3 час. Реакционная смесь упаривалась на кипящей водяной бане до исчезновения запаха соляной кислоты. Сухой остаток перекристаллизован из водно-спиртовой смеси. Получено 0,9 г (72%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 272—273°.

Найдено %: C 45,4; 45,5; H 5,3; 5,4; N 7,9; 7,7; P 16,6; 16,7
$C_7H_{10}PNO_3$. Вычислено %: C 44,9; H 5,4; N 7,5; P 16,6

Хлоргидрат диэтилового эфира α-амино-*p*-метилбензилфосфиновой кислоты получен из 5,5 г толуилового альдегида, 6,5 г диэтилфосфористой кислоты и 13,5 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте, аналогично опыту с бензальдегидом. Хлоргидрат, выпавший из эфирного раствора, через 5 дней был перекристаллизован из спиртово-эфирной смеси. Получено 1,1 г (8%) вещества; оно плавится с разложением при 148°.

Найдено %: C 49,4; 49,1; H 7,4; 7,3; N 4,9; 4,8; P 10,7; 10,8
$C_{12}H_{21}NPClO_3$. Вычислено %: C 49,1; H 7,2; N 4,8; P 10.6

Пикрат диэтилового эфира α-амино-*p*-метилбензилфосфиновой кислоты. 6 г толуилового альдегида, 7 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 7 час. Реакционная смесь упарена на кипящей водяной бане. Остаток экстрагировался эфиром. К раствору прибавлен эфирный раствор пикриновой кислоты. Выпавшие кристаллы отфильтрованы. Получено 3,95 г (16%) вещества. Вещество кристаллизуется из этилового спирта и плавится с разложением при 187°.

Найдено %: C 44,1; 44,3; H 5,2; 5,0; N (в NH_2) 2,8; 2,7; P 6,6; 6,5
$C_{18}H_{23}N_4PO_{10}$. Вычислено %: C 44,4; H 4,8; N 2,9; P 6,4

α-Амино-*p*-метилбензилфосфиновая кислота. А. 3,2 г пикрата диэтилового эфира α-амино-*p*-метилбензилфосфиновой кислоты и 60 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянных трубках при 110—120° в течение 3 час. Реакционная смесь экстрагировалась эфиром. Водный раствор упарен. Остаток перекристаллизован из воды. Получено 0,5 г веществ с т. пл. 276°.

Найдено %: C 48,2; 48,3; H 5,8; 6,0; N 6,8; 6,7; P 15,5; 15,5
$C_8H_{12}NPO_3$. Вычислено %: C 47,8; H 6,0; N 7,0; P 15,4

Б. 0,9 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-*p*-метилбензилфосфиновой кислоты и 25 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной трубке при 110° в течение 3 час. Содержимое трубок упарено. Остаток перекристаллизован из воды. Получено 0,5 г вещества (81%) с т. пл. 276°.

Хлоргидрат диэтилового эфира α-амино-*p*-изопропилбензилфосфиновой кислоты получен из 7,4 г куминового альдегида, 8,3 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте, аналогично опыту с бензальдегидом. Вещество перекристаллизовано из абсолютного этилового спирта. Бесцветные кристаллы с т. пл. 167° (с разложением). Получено 5,6 г вещества (35%).

Найдено %: N 4,4; 4,5; P 9,4; 9,5;
$C_{14}H_{25}NPClO_3$. Вычислено %: N 4,4; P 9,6;

α-Амино-*p*-изопропилбензилфосфиновая кислота получена из 4,5 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-*p*-изопропилбензилфосфиновой кислоты и 50 мл соляной кислоты (1 : 1) нагреванием в запаянных трубках при 110—120 ° в течение 3 час. После упарки остаток был перекристаллизован из воды. Получено бесцветное кристаллическое вещество, 1,9 г (60%); т. пл. 267° (с разложением).

Найдено %: C 52,5; 52,3; H 7,1; 6,9; N 6,1; 6,2; P 13,9; 13,8
$C_{10}H_{16}NPO_3$. Вычислено %: C 52,4; H 7,0; N 6,1; P 13,5

Хлоргидрат диэтилового эфира α-амино-*p*-метоксибензилфосфиновой кислоты получен из 4,1 г анисового альдегида, 4,15 г диэтилфосфористой кислоты и 7,5 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте.... Вещество было переосаждено из эфирно-спиртовой смеси. Получены белые кристаллы с т. пл. 160°; выход 3 г (32%).

Найдено %: C 46,9; 46,5; H 6,9; 6,9; Cl 11,6; 11,6; P 10,2; 10,3; N 4,2; 4,4
$C_{12}H_{21}NPO_4Cl$. Вычислено %: C 46,7; H 6,8; Cl 11,5; P 10,2; N 4,5

α-Амино-*p*-метоксибензилфосфиновая кислота. 1 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-*p*-метоксибензилфосфиновой кислоты и 20 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 6 час. Вещество перекристаллизовано из воды. Получено 0,55 г (85%) бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 278—279°.

Найдено %: N 6,2; 6,2; P 14,2; 14,5
$C_8H_{12}NPO_4$. Вычислено %: N 6,4; P 14,3

Хлоргидрат диэтилового эфира α-амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновой кислоты получен из 4,5 г пипероналя, 4,2 г диэтилфосфористой кислоты и 20 мл раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте... Вещество может быть перекристаллизовано из диоксана и переосаждено из спирто-эфирной смеси; плавится с разложением при 145°. Выход 4,2 г (43%).

Найдено %: C 44,3; 44,2; H 6,1; 6,2; N 4,4, 4,3; P 9,2; 9,4; Cl 10,3; 10,6
$C_{12}H_{19}NPO_5Cl$. Вычислено %: C 44,5; H 5,9; N 4,3; P 9,6; Cl 10,9

Моноэтиловый эфир α-амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновой кислоты. 4,5 г пипероналя, 4,2 г диэтилфосфористой кислоты и 20 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянных ампулах при 130—140° в течение 5 час. Реакционная смесь упарена на кипящей водяной бане до постоянного остатка. Остаток перенесен в абсолютный этиловый спирт. Нерастворившиеся кристаллы отфильтрованы и перекристаллизованы из водно-спиртовой смеси. Получено 0,4 г (5%) вещества с т. пл. 240°. Вещество растворимо в воде.

Найдено %: C 46,2; 46,3; H 5,9; 5,9; N 5,5; 5,4; P 11,9; 11,7
$C_{10}H_{14}NPO_5$. Вычислено %: C 46,3; H 5,4; N 5,4; P 11,9

Спиртовый фильтрат был насышен сухим хлористым водородом и дальше обработан так же, как описано в предыдущем опыте. Из фильтрата выделено 0,3 г хлористого аммония и 2,0 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновой кислоты; выход 21%.

Хлоргидрат дибутилового эфира α-амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновой кислоты получен из 4,5 г пипероналя, 5,8 г дибутилфосфористой кислоты и 10 мл 7%-ного раствора аммиака в абсолютном бутиловом спирте нагреванием в запаянных ампулах на кипящей водяной бане в течение 10 час.... Вещество перекристаллизовано из бутилового спирта. Получено 1,0 г вещества. При нагревании вещество обнаруживает две точки плавления— при 160 и 214°. Выход 14% от теоретического.

Найдено %: C 49,8; 50,7; H 7,4; 7,4; Cl 9,8; 9,6; P 8,4; 8,0; N 3,6; 3,6
$C_{16}H_{27}O_5PNCl$. Вычислено %: C 50,6; H 7,1; Cl 9,4; P 8,2; N 3,7

α-Амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновая кислота. 2 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-3,4-метилендиоксибензилфосфиновой кислоты с т. пл. 145° и 40 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались в запаянной трубке на кипящей водяной бане в течение 7 час. После упарки реакционной смеси остаток перекристаллизован из воды; получено 0,5 г вещества с т. пл. 255°. Выход 35% от теоретического.

Найдено %: C 41,3; 41,3; H 4,5; 4,4; N 6,5; P 13,4; 13,5
$C_8H_{10}NPO_5$. Вычислено %: C 41,5; H 4,3; N 6,1; P 13,4

Хлоргидрат диэтилового эфира α-амино-3-метокси-4-оксибензилфосфиновой кислоты получен из 7,2 г ванилина, 8,3 г диэтилфосфористой кислоты и 15 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спир-

те.... Вещество перекристаллизовано из абсолютного этилового спирта. Плавится с разложением при 181°. Получено 5 г вещества (32%).

Найдено %: C 44,4; 44,2; H 6,6; 6,8; P 9,8; 9,7; N 4,1; 4,2; Cl 10,8; 11,3
$C_{12}H_{21}NPClO_5$. Вычислено %: C 44,2; H 6,5; P 9,5; N 4,3; Cl 10,9

α-Амино-3-метокси-4-оксибензилфосфиновая кислота получена из 6 г хлоргидрата диэтилового эфира α-амино-3-метокси-4-оксибензилфосфиновой кислоты и 120 мл соляной кислоты (1 : 1) нагреванием в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 3 час. Вещество перекристаллизовано из воды. Получено 3,5 г вещества с т. пл. 215°; выход 81%.

Найдено %: N 6,0; 6,1; P 13,2; 13,1
$C_8H_{12}NPO_5$. Вычислено %: N 6,0; P 13,3

Диэтиловый эфир α-оксибензилфосфиновой кислоты. 6 г бензальдегида, 8 г диэтилфосфористой кислоты и 25 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте были запаяны в трубки и оставлены стоять при комнатной температуре в течение двенадцати суток. Затем содержимое трубок упарено в чашке на кипящей водяной бане до постоянного остатка. После охлаждения остаток в чашке закристаллизовался. Кристаллы промыты сухим эфиром. Было выделено 5,9 г (43%) белого кристаллического вещества. После перекристаллизации из петролейного эфира вещество плавилось при 83—84°. Смешанная проба с диэтиловым эфиром α-оксибензилфосфиновой кислоты, полученным Кабачником и Российской [6], не дала депрессии температуры плавления.

Найдено %: C 54,5; 54,3; H 7,1; 7,2; P 12,9; 13,0
$C_{11}H_{17}PO_4$. Вычислено %: C 54,1; H 7,0; P 12,7

Эфирный фильтрат был насыщен сухим хлористым водородом, выпавший осадок отфильтрован. Получено 2,0 г (12%) хлоргидрата диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты.

Реакция диэтилового эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты с аммиаком (в присутствии этилата натрия). 2,44 г диэтилового эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты (т. пл. 82—83°), 3 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте и 0,023 г натрия в 2 мл этилового спирта нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 7 час.... Полученное вещество было переосаждено из спирто-эфирной смеси; получено 0,7 г (25%) с т. пл. 159°.

Найдено %: N 4,9; P 10,8; 10,6
$C_{11}H_{19}NPO_3Cl$. Вычислено %: N 5,0; P 11,1

Реакция диэтилового эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты с аммиаком (в отсутствие катализатора). 4,88 г диэтилового эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты и 6 мл 10%-ного раствора аммиака в абсолютном этиловом спирте нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 7 час.... Вещество было перекристаллизовано из диоксана. Получено 1,5 г (27%) вещества с т. пл. 158°

Найдено %: N 4,8; 5,0
$C_{11}H_{19}NPO_3Cl$. Вычислено %; N 5,0

Получение хлоргидрата диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты через диэтиловый эфир α-оксибензилфосфиновой кислоты. К смеси из 5 г бензальдегида и 6,9 г диэтилфосфористой кислоты было прибавлено 20 капель метилата натрия. Температура реакционной смеси поднялось до 50°. Затем смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 30 мин. После охлаждения к смеси добавили 15 мл 10%-ного рас-

твора аммиака в абсолютном этиловом спирте и она нагревалась в запаянных трубках на кипящей водяной бане в течение 7 час. Далее реакционная смесь обрабатывалась так же, как это было описано в опыте взаимодействия диэтилового эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты с аммиаком. Выделено 4 г (30%) хлоргидрата диэтилового эфира α-аминобензилфосфиновой кислоты с т. пл. 155°.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция альдегидов с диалкилфосфитами и аммиаком. Установлено, что при нагревании эта реакция приводит к образованию эфиров α-аминоалкилфосфиновых кислот, омылением которых получаются свободные кислоты.

2. Этим способом синтезированы α-аминофосфиновые кислоты, исходя из бензальдегида, *p*-толуилового альдегида, куминового альдегида, анисового альдегида, пиперональ и ванилина.

3. Показано, что бензальдегид реагирует с диалкилфосфитами и аммиаком на холоду с образованием эфира α-оксибензилфосфиновой кислоты, который при нагревании с аммиаком превращается в эфир α-аминобензилфосфиновой кислоты.

4. Высказано предположение о механизме реакции, в котором эфиры α-оксиалкилфосфиновых кислот играют роль промежуточных продуктов. Проведена параллель между найденной реакцией и реакциями Зелинского, Родионова и реакцией образования α-аминосульфокислот из альдегидов и бисульфита аммония.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 635 (1950); Изв. АН СССР, ОХН № 1, 96 (1951).
2. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 39 (1950).
3. V. Chavane, Bull. Soc. Chim. **27**, 774 (1948).
4. Ам. пат. 2304156; C. A. 1944, 754; Ам. пат. 2328358; C. A. 1943, 3264[1].
5. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1283 (1948); **69**, 2112 (1947).
6. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 364 (1945).
7. G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2112 (1947).
8. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, ДАН **83**, 689 (1952).
9. E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1528 (1952).
10. В. С. Абрамов, ЖОХ **22**, 647 (1952).
11. Н. Д. Зелинский, Г. Стадников, ЖРХО **38**, 722 (1906); **40**, 790, 794 (1908).
12. F. Tiemann, Ber. **13**, 381 (1880); **14**, 1957 (1881).
13. В. М. Родионов, Усп. хим. **3**, 273 (1951).
14. H. Backer, H. Mulder, Rec., **53**, 1120 (1934); McIlwain, J. Chem. Soc., **1941**, 75.
15. А. Е. Арбузов, Труды сессии АН СССР по органической химии М.—Л., 1939, стр. 229, 238.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕРДНИКОВА и С. С. НОВИКОВ

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Ранее нами были изучены контактно-каталитические превращения пяти- и шестичленных цикланов в условиях повышенных температуры и давления [1]. В этом исследовании показано, что при 460° под давлением 15—20 атм водорода циклопентан, метилциклопентан и циклогексан в присутствии платино-глиноземного катализатора претерпевают ряд глубоких превращений с образованием ароматических углеводородов, продуктов алкилирования, изомеризации и значительного количества алканов нормального и изостроения.

Представлялось интересным выяснить превращения в тех же условиях алканов нормального строения состава C_6 — C_8. В этих опытах предполагалось получить данные, позволяющие провести сравнение характера превращений алканов нормального строения в зависимости от их молекулярного веса и выяснить механизм образования в принятых условиях изоалканов и ароматических углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты н. гексан, н. гептан и н. октан, полученные дегидратацией соответствующих первичных спиртов при 360° под воздействием Al_2O_3 и последующим гидрированием соответствующих алкенов в контакте с никелевым катализатором. Предназначенные для проведения опытов углеводороды предварительно очищались тщательной перегонкой на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок.

Катализ н. гексана

Исходный н. гексан обладал следующими свойствами: т. кип. 68,8° (750 мм); n_D^{20} 1,3765; d_4^{20} 0,6697; найдено MR_D 29,97; вычислено MR_D для C_6H_{14} 30,21.

Этот углеводород в количестве 780 мл (514,6 г) проводился при 460° в присутствии платино-глиноземного катализатора с объемной скоростью 0,43, под давлением 20 атм водорода. В результате получено 355,3 г (528,6 мм) катализата, кипевшего в пределах 27,5—87°, имевшего n_D^{20} 1,3840; d_4^{20} 0,6721 и содержавшего 7% ароматических углеводородов. Выход его составлял 69%, считая на взятый н. гексан.

Из 35,6 г катализата, после перегонки его на колонке над натрием, было выделено 0,65 г остатка, кипевшего при 749 мм в пределах 87—153°. Этот остаток подвергался окислению перманганатом по Ульману. Из полученной смеси [2] выделено 0,0097 г чистой бензойной кислоты с т. пл. 121,6° и 0,1505 г смеси фталевых кислот, плавившейся в интервале 290—292°. Во избежание потерь легколетучих компонентов катализата из оставшейся основной массы его были выделены на колонке эффек-

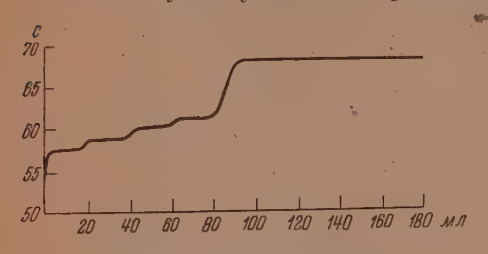
тивностью в 70 теоретических тарелок углеводороды, выкипающие до 38° при 752 мм; при этом получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 27—28,0°; 10,5 мл (6,5 г); n_D^{20} 1,3545; d_4^{20} 0,6203

Фр. II, т. кип. 35—35,6°; 12 мл (7,5 г); n_D^{20} 1,3570; d_4^{20} 0,6278

Из сопоставления свойств этих фракций с литературными данными для 2-метилбутана и н. пентана видно, что они состоят соответственно из этих углеводородов.

После отгонки изопентана и н. пентана из катализата, обработкой его 3%-ным олеумом удалялись ароматические углеводороды. Лишенный легколетучих углеводородов и деароматизированный катализат имел n_D^{20} 1,3760 и d_4^{20} 0,6586. Для фракционирования на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок было взято 125,6 г (190,6 мл) катализата. Результаты разгонки представлены в табл. 1 и на фиг. 1. Выделявшийся газ в различных пробах содержал от 78 до 86% водорода; остальная часть газа состояла из предельных углеводородов. Для примера приведем анализ газа пробы № 7: водорода 79,2%; предельных углеводородов 20,8%.



Фиг. 1. Кривая разгонки парафиновой части катализата н. гексана

Таблица 1

Фракционный состав парафиновой части катализата н. гексана

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %: на катализат	на исходный гексан	на взятую в разгонку смесь алканов
I	48,5—50,5	3,6	1,3670	0,6478	1,5	1,0	2,8
II	50,5—59,5	21,8	1,3715	0,6526	15,6	10,7	17,3
III	59,5—61,5	16,0	1,3710	0,6532	11,5	7,9	12,7
IV	61,5—63,0	1,4	1,3760	—	0,7	0,5	1,1
V	63,0—64,0	19,9	1,3760	0,6641	14,0	9,7	15,8
VI	64,0—68,5	2,0	1,3760	—	0,8	0,5	1,6
VII	68,5	53,4	1,3765	0,6590	38,7	26,7	42,5
	Остаток	6,6	1,3765	0,6597	5,1	3,5	5,3

Из сопоставления свойств фракции I парафиновой части катализата с литературными данными для 2,2-диметилбутана следует, что в ней содержался преимущественно этот углеводород. Из рассмотрения свойств фракции II видно, что она состояла главным образом из 2,3-диметилбутана. Оптический анализ ее показал *, что в ней содержится 95% 2,3-диметилбутана и ~ 5% 2,2-диметилбутана. Фракции III, IV и V состоят из смесей 2-метил- и 3-метилпентана. Фракция VII представляет собой неизмененный н. гексан.

Таким образом, в принятых условиях н. гексан претерпевает следующие превращения: часть его (до 10%) в результате дегидроциклизации превращается в бензол:

* Оптический анализ 12 фракций катализатов трех исследованных алканов выполнен М. И. Батуевым, за что выражаем ему благодарность.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + 4H_2,$$

основная масса изомеризуется в изогексаны (2-метил- и 3-метилпентаны, 2,3-диметилбутан, 2,2-диметилбутан):

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3CH_2CH_2\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_3 \rightarrow CH_3\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_3 \\ CH_3CH_2\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_3 \nearrow \\ CH_3\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}}-CH_2CH_3 \end{cases}$$

Параллельно идут реакции гидрогенолиза с образованием н. пентана

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 \,\vdots\, CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_4$$

$$CH_3 \,\vdots\, \underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_4$$

и 2-метилбутана:

$$CH_3\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_2 \,\vdots\, CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_3 + CH_4$$

$$CH_3 \,\vdots\, CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2CH_3 + CH_4$$

Значительное количество ($\sim 30\%$) вещества (исходного н. гексана и продуктов его превращений) подвергается крекингу с образованием газообразных алканов. Образование небольших количеств толуола и ксилолов показывает, что и в данном случае распад углеводородов (н. гексана, продуктов его изомеризации и гидрогенолиза, или циклогексана, промежуточно образующегося при дегидроциклизации н. гексана) сопровождается возникновением метиленовых радикалов, большая часть которых гидрируется до метана $CH''_2 + H_2 \rightarrow CH_4$, а другая метилирует бензол:

$$C_6H_6 + CH_2'' \rightarrow C_6H_5-CH_3$$

$$C_6H_5-CH_3 + CH_2'' \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2$$

Полученные данные показывают, что основным направлением контактно-каталитических превращений н. гексана в исследованных условиях является изомеризация его в соответствующие изоалканы с одним или двумя третичными атомами углерода. Образование тетрана (2,2-диметилбутана) имеет место лишь в незначительной степени. Наряду с этим заметное место занимает реакция дегидроциклизации.

Катализ н. гептана

Превращения н. гептана [т. кип. 98,3° (751 мм); n_D^{20} 1,3876; d_4^{20} 0,6829] изучались в присутствии того же катализатора в опытах при 460° и избыточном давлении водорода в 15 атм. Для катализа взято 800 мл (546,3 г) н. гептана, который проводился через катализационную трубку с объемной скоростью 0,43. Полученный в количестве 501,7 мл (345,9 г) катализат имел n_D^{20} 1,4035; d_4^{20} 0,6895 и содержал 18 объемн. % ароматических углеводородов. Выход его составлял 63,3%. Как и в случае н. гексана, из катализата н. гептана до отделения ароматических углеводородов были выделены 2-метилбутан и н. пентан на ректификационной колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Эти углеводороды обладали следующими свойствами: 2-метилбутан, т. кип. 27,6—28° (742 мм); n_D^{20} 1,3536; d_4^{20} 0,6201; н. пентан, т. кип. 35—35,6° (742 мм); n_D^{20} 1,3575; d_4^{20} 0,6280.

Ароматические углеводороды из катализата были выделены хроматографическим методом. Для адсорбции взято 285 мл (196,5 г) катализата, лишенного 2-метилбутана и н. пентана. Выделенные в количестве 56,0 мл (48,4 г) ароматические углеводороды имели n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8654. Фракционирование их проводилось на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок. Результаты разгонки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав ароматических углеводородов катализата н. гептана

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	
					на катализат	на взятую смесь ароматич. углеводородов
I	до 80,0	1,3	1,4960	—	0,7	2,6
II	80,0—80,5	2,0	1,4995	0,8782	1,0	4,0
III	80,5—109,8	1,4	1,4970	—	0,7	2,8
IV	109,8—110,5	33,8	1,4965	0,8670	17,2	69,8
V	110,5—138	3,0	1,4970	0,8650	1,5	6,2
	Остаток	6,4	1,5480	—	3,3	13,1

При окислении толуольно-ксилольной фракции V (110,5—138°), по Ульману, получено 2,4 г смеси карбоновых кислот, из которой, кроме небольшой примеси бензойной кислоты, было выделено 0,6071 г фталевой кислоты (переведена во фталевый ангидрид, т. пл. 130,8°), 1,2740 г изофталевой кислоты (переведена в соответствующий метиловый эфир, т. пл. 66,8°) и 0,3085 г терефталевой кислоты (идентифицирована через соответствующий метиловый эфир, т. пл. 140°). Остаток (6,4 г) с n_D^{20} 1,5480 был перегнан из колбочки с елочным дефлегматором; при 752 мм он перегонялся в широком интервале температур в 150—243°.

Из данных табл. 2 следует, что среди ароматических углеводородов катализата н. гептана, наряду с толуолом (69,8%), содержатся в заметных количествах бензол, ксилолы, а в остатке, повидимому, также и полиметилбензолы. Наличие ксилола и полиметилбензолов, возможно, является следствием метилирования бензола метиленовыми радикалами, возникающими в принятых условиях опыта.

Парафиновая часть катализата гептана в количестве 228,5 мл (155,1 г) с n_D^{20} 1,3895 и d_4^{20} 0,6787 подвергалась четкому фракционированию на

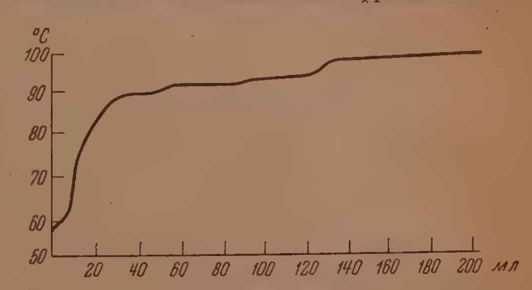
колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Результаты разгонки и свойства выделенных фракций показаны в табл. 3 и на фиг. 2.

Таблица 3

Фракционный состав парафиновой части катализата н. гептана

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выходы в % на катализат	Выходы в % на исходный н. гептан	Выходы в % на взятую смесь алканов
I	46,5—59,5	7,9	1,3721	0,6580	4,3	2,9	5,1
II	59,5—76,0	6,7	1,3765	0,6615	4,2	2,8	4,3
III	76,0—87,0	8,6	1,3860	0,6617	4,6	3,1	5,4
IV	87,0—89,5	16,6	1,3890	0,6795	8,7	5,9	10,7
V	89,5—91,5	24,5	1,3890	0,6929	12,9	8,8	15,5
VI	91,5—92,0	17,7	1,3880	0,6875	9,2	6,3	11,4
VII	92,0—97,5	22,4	1,3880	0,6881	11,5	6,9	14,4
VIII	97,5—98,8	34,5	1,3876	0,6841	17,9	12,2	21,2
	Остаток	9,6	1,3880	0,6843	4,9	3,4	6,2

На основании результатов фракционирования парафиновой части катализата н. гептана и сопоставления свойств выделенных фракций с константами отдельных углеводородов можно видеть, что превращения н. гептана подобны превращениям н. гексана; основными реакциями в этом случае являются изомеризация с образованием 2- и 3-метилзамещенных гексана, реакции расщепления и ароматизации. Из сопоставления свойств фракции I с литературными данными для 2,2-диметилбутана следует, что в ней содержится преимущественно этот углеводород.



Фиг. 2. Кривая разгонки парафиновой части катализата н. гептана

Фракция II и объединенные фракции III и IV подвергались оптическому исследованию методом комбинационного рассеяния света. Согласно данным этого анализа, во фракции II содержится 55% 2-метилпентана и 45% 2,2-диметилпентана. В объединенных III и IV фракциях обнаружено 48% 2,2-диметилпентана и 52% 2,4-диметилпентана. Судя по свойствам, фракция V, повидимому, представляет собой смесь 3,3- и 2,3-диметилпентанов; VI и VII фракции состоят в основном из 2-метил- и 3-метилгексанов. Фракция VIII содержит неизменившийся н. гептан.

Анализ выделившегося газа показал, что содержание предельных углеводородов несколько увеличилось по сравнению с составом газа при катализе н. гексана. Так, содержание предельных углеводородов в различных пробах колебалось в пределах от 22 до 25%.

Исследование катализата н. гептана показывает, что в контакте с платино-глиноземным катализатором при 460° под давлением в 15 атм водорода часть исходного углеводорода подвергается дегидроциклизации с образованием толуола:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + 4H_2$$

Наблюдающееся при этом образование ксилолов и более сложных гомологов бензола и в данном случае, повидимому, объясняется метилированием толуола возникающими в принятых условиях метиленовыми радикалами.

Большая часть этих радикалов превращается в метан: $CH_2'' + H_2 \rightarrow CH_4$, а другая взаимодействует с толуолом с образованием ксилолов и более сложных продуктов метилирования:

$$C_6H_5 - CH_3 + CH_2'' \rightarrow C_6H_4\,(CH_3)_2;$$

$$C_6H_4\,(CH_3)_2 + n\,CH_2'' \rightarrow C_6H_{4-n}\,(CH_3)_{n+2}.$$

Результаты контактно-каталитических превращений н. гексана и н. гептана показывают, что метиленовые радикалы возникают не только в результате расщепления цикланов (в данном случае лишь промежуточно образующихся), но и при метанном распаде алканов. Основная масса н. гептана подвергается изомеризации с образованием 2- и 3-метилгексанов, 2,3- и 2,4-метилпентанов и 2,2- и 3,3-метилпентанов:

```
                                  C
                                  |
                           ↗  C — C — C — C — C — C
                                      C
                                      |
                           ↗  C — C — C — C — C — C
                                   C   C
                                   |   |
                           ↗    C — C — C — C — C
C — C — C — C — C — C — C           C       C
                           ↘        |       |
                                C — C — C — C — C
                                    C
                                    |
                           ↘    C — C — C — C — C
                                    |
                                    C
                                        C
                                        |
                           ↘    C — C — C — C — C
                                        |
                                        C
```

Наряду с реакциями дегидроциклизации, метилирования и изомеризации имеет место также гидрогенолиз как алканов, так и гомологов бензола:

$$C_6H_5-CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

```
    C
    |
C — C — C — C — C ⋮ C + H₂ → C — C — C — C — C + CH₄
                                 |
                                 C

      C
      |
C — C — C — C ⋮ C
      |            ╲
      C             ╲  H₂
            C        > ──→ C — C — C — C + CH₄
            |       ╱          |
C ⋮ C — C — C — C  ╱           C
            |                  C
            C
```

Катализ н. октана

Для проведения опытов было взято 850 мл (597,8 г) н. октана со следующими свойствами: n_D^{20} 1,3980; d_4^{20} 0,7033, т. кип. 125—126° (753 мм); найдено MR_D 39,30, вычислено C_8H_{18} для MR_D 39,14. Катализ его проводился в тех же условиях, что и в опытах с н. гептаном. Было получено 492,3 мл (381, 5 г) катализата (выход 63,8%), который выкипал в пределах 27—159° и имел n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,7748 и содержал 32% ароматических углеводородов. Так же, как и в предыдущих случаях, от полученного катализата отгонялись фракции, выкипавшие до 37° при 758 мм:

Фр. I, т. кип. 27,5—28°; 14,5 мм (9,1 г); n_D^{20} 1,3545; d_4^{20} 0,6201; выход на взятый н. октан 1,5%
Фр. II, т. кип. 28—35,5°; 0,1 мл
Фр. III, т. кип. 35,5—37°; 16 мл (10,0 г); n_D^{20} 1,3576; d_4^{20} 0,273; выход 1,7%

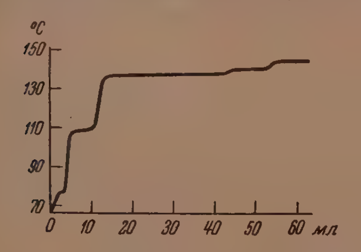
Из 290 мл (229,1 г) катализата, лишенного легколетучих компонентов, адсорбцией на силикагеле было выделено 86,1 мл (73,8 г) ароматических углеводородов с n_D^{20} 1,4975 и d_4^{20} 0,8673. Они разгонялись на ректификационной колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Для разгонки взято 73,6 мл (63,0 г) ароматических углеводородов. Результаты фракционирования приводятся в табл. 4 и на фиг. 3.

Таблица 4

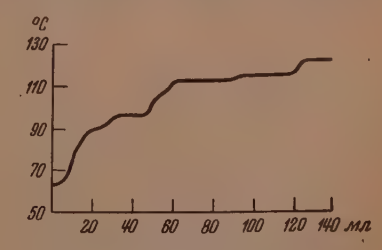
Фракционный состав ароматических углеводородов, выделенных из катализата н. октана

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на катализат	Выход в % на смесь, взятую для разгонки
I	до 79,5	1,7	1,4860	—	0,9	2,7
II	79,5—80,3	1,2	1,4980	0,8780	0,6	1,2
III	80,3—109,8	0,5	1,4970	—	0,2	0,9
IV	109,8—110,5	5,6	1,4960	0,8672	2,6	8,8
V	110,5—137,6	0,7	1,4965	—	0,3	1,1
VI	137,6—138,6	27,8	1,4970	0,8625	14,2	44,1
VII	138,6—144,2	17,9	1,4997	0,8709	8,9	28,1
	Остаток	7,1	1,5690	0,8892	3,4	11,3

На той же колонке была расфракционирована и парафиновая часть катализата н. октана. Результаты представлены в табл. 5 и на фиг. 4.



Фиг. 3. Кривая разгонки ароматических углеводородов катализата н. октана



Фиг. 4. Кривая разгонки парафиновой части катализата н. октана

Для оптического исследования снятием спектров комбинационного рассеяния света брались объединенные фракции I и II, V и VI и фракция III. Анализ показал, что фракции I и II содержали ~ 60% 2-метилпентана,

20% — н. гексана и некоторое количество 2,2-диметилпентана (обнаружен качественно). Фракция III в основной массе состояла из н. гептана. Фракция IV как переходная исследованию не подвергалась. Объединенные фракции V и VI состояли приблизительно на 70% из 2,4-диметилгексана и на 30% из 2,3-диметилгексана.

Таблица 5

Фракционный состав парафиновой части катализата н. октана

№ фракции	Пределы выкипания в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %		
					на катализат	на исходный алкан	на смесь, взятую для разгонки
I	57,0—86,5	10,2	1,3890	0,6813	6,3	4,1	10,0
II	86,5—89,0	6,5	1,3825	0,6857	3,9	2,5	5,1
III	89,0—98,5	8,3	1,3880	0,6890	5,0	3,2	8,1
IV	98,5—106,5	8,2	1,3930	0,6935	5,0	3,2	8,0
V	106,5—110,5	15,2	1,3990	0,6975	9,1	5,9	14,8
VI	110,5—115,5	16,0	1,3995	0,7126	9,5	6,2	15,7
VII	115,5—117,5	5,1	1,4010	0,7106	3,0	1,9	5,0
VIII	117,5—118,5	10,7	1,4020	0,7020	6,5	4,2	10,5
IX	118,5—125,0	2,1	1,3980	0,7025	1,2	0,8	2,0
X	125 —126,0	10,5	1,3980	0,7031	6,3	4,1	10,3
	Остаток	8,4	1,3980	0,7033	5,0	3,2	8,3

Судя по свойствам, фракция VII содержала преимущественно 2,3-диметилгексан, фракция VIII—2-метилгептан, фракция IX — 4-метилгептан. Свойства фракции X и остатка показывают, что они состояли в основной массе из неизмененного н. октана.

Представляет интерес сопоставить характер превращений исследованных алканов. Данные такого сравнения представлены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что по мере повышения молекулярного веса алканов степень их превращения при катализе увеличивается; возрастает также количество образовавшихся ароматических углеводородов.

Таблица 6

Характер превращений нормальных гексана, гептана и октана

Продукты превращения в % на исходный алкан	Алканы		
	Гексан	Гептан	Октан
Степень превращения в %	69,8	84,4	92,7
Газообразование	31,0	31,5	34,7
Жидкий катализат	69,0	63,3	63.8
Ароматические углеводороды	4,8	12,3	21,0
Изоалканы	31,4	37,9	23,9
в том числе с третичным атомом C	28,8	30,0	19,0
» с четвертичным атомом C	1,5	6,7	3,2
Нерасшифрованные изоалканы	1,1	1,2	1,7
Алканы меньшего молекулярного веса	2,6	2,7	13,0
в том числе 2-метилбутан	1,2	1,4	1,5
н. пентан	1.4	1,3	1,7
н. гексан и изогексаны	—	—	6,6
н. гептан и изогептаны	—	—	3,2
Неизменившийся алкан	30,2	15,6	7,3
Потери	1,0	—	—

Изомеризация алканов направлена преимущественно на образование углеводородов с третичным атомом углерода. Однако, наряду с изомерами алканов с одной боковой цепью, образуется заметное количество и более разветвленных алканов. Количество продуктов превращения исходных алканов также заметно возрастает.

Рассмотрение химической природы катализата н. октана дает основание считать, что в принятых условиях характер контактно-каталитических превращений этого алкана по своему разнообразию совершенно аналогичен превращениям предыдущих гомологов — н. гептана и н. гексана. И в данном случае рельефно выражены реакции дегидроциклизации, алкилирования, изомеризации и гидрогенолиза. Свойства остатка, полученного при разгонке образовавшихся ароматических углеводородов (бензола, толуола и изомерных ксилолов), показывают, что он состоит из высших гомологов бензола, обязанных своим происхождением реакции метилирования ксилола метиленовыми радикалами:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + CH_2'' \rightarrow C_6H_3(CH_3)_3 \text{ и т. д.}$$

Возникает вопрос о механизме и путях образования изоалканов. По-видимому, в случае катализа алканов, так же как и при катализе цикланов, существенную роль в их превращениях играет метиленный распад части вещества и последующее метилирование алканов возникающими метиленовыми радикалами с образованием изоструктур, например:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_2'' \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2CH_2CH_3 \text{ и т. п.}$$

Это наше представление о путях образования изоалканов в условиях контактно-каталитических превращений алканов нормального строения при повышенных давлениях водорода и температуре, базирующееся на синтетическом процессе алкилирования радикалами, мы склонны положить в основу объяснения механизма реакций изомеризации н. алканов в тех же условиях. Для этого мы принимаем следующую схему последовательно протекающих реакций метилирования и гидрогенолиза:

$$CH_3CH_2(CH_2)_nCH_2CH_3 + CH_2'' \rightarrow CH_3CH_2(CH_2)_n\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

$$CH_3 \,\vdots\, CH_2(CH_2)_n\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + CH_3(CH_2)_n\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

$$CH_3CH_2(CH_2)_mCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_3 + CH_2'' \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 \,\vdots\, CH_2(CH_2)_m\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_4 + CH_3(CH_2)_m - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \text{ и т. д.}$$

ВЫВОДЫ

1. Изучены контактно-каталитические превращения н. гексана, н. гептана и н. октана в присутствии платинированного глинозема при 460° и повышенных давлениях водорода (15—20 атм).

2. Показано, что во всех случаях в принятых условиях идут реакции дегидроциклизации и изомеризации алканов, метилирования и гидрогенолиза как самих алканов, так и гомологов бензола, образующихся вследствие каталитической дегидроциклизации.

3. Высказано предположение о роли метиленного распада алканов и цикланов в реакциях образования изоалканов и высших гомологов бензола.

4. Высказано новое представление о механизме контактно-каталитической изомеризации алканов при повышенных температурах и давлениях водорода.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 271 (1953).
2. Б. Л. Молдавский, Г. Л. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

И. Н. НАЗАРОВ, Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН, И. В. ТОРГОВ и С. Н. АНАНЧЕНКО

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XVII. ПОЛУЧЕНИЕ α,β-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ (Δ^1-ЦИКЛЕНОНОВ)

В ряде наших сообщений [1] описаны многочисленные конденсации диенов с α,β-непредельными циклическими кетонами, приведшие к синтезу разнообразных полициклических соединений, в том числе и родственных стероидам.

Из непредельных циклических кетонов в этих конденсациях были использованы: 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-он (I), 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-он (II), 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-он (III), Δ^1-циклогексенон (IV) и Δ^1-циклопентенон (V).

(I) (II) (III) (IV) (V)

Если 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-он (I) получается просто благодаря открытой в нашей лаборатории реакции циклизации винилаллилкетонов [2], то получение кетонов (II)—(V) представляет большие трудности.

Литературный обзор показал, что до сих пор не имеется удовлетворительного метода синтеза α,β-непредельных циклических кетонов, так как все описанные способы их получения отличаются сложностью и дают малые выходы.

Некоторые α,β-непредельные кетоны были получены Кетцом [3] через α-бром- или α-хлорпроизводные с последующим отщеплением бромистого или хлористого водорода:

$$\xrightarrow{Br_2} \qquad \xrightarrow{-HBr}$$

Несмотря на тривиальность этого метода, он разработан довольно поверхностно и давал лишь незначительный выход непредельных кетонов (5—8%). Для Δ^1-циклогексенона Кетц выхода вообще не указывает.

Интересный метод получения циклогексенонов был предложен Берчем [4], который восстанавливал эфиры фенолов и ароматические амины натрием и спиртом в жидком аммиаке:

OCH_3 — Na / C_2H_5OH, NH_3 → OCH_3 — H^+, H_2O → O 20%

$N(CH_3)_2$ → $N(CH_3)_2$ → O 50%

$N(CH_3)_2$, CH_3 → $N(CH_3)_2$, CH_3 → O, CH_3 50%

Однако при этом во всех случаях получаются изомеры с иным (несопряженным) положением двойной связи, что очень затрудняет очистку Δ^1-циклогексенонов. Для получения же 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она этот способ вообще непригоден.

Относительно удовлетворительный метод получения Δ^1-циклогексенона был разработан Бартлетом и Вудсом [5]:

O — Cl_2 → O, Cl (70%) — K_2CO_3 → O, OH (76%) — Al_2O_3, 320° → O (35%)

Общий выход составляет 18%.

Оригинальный метод предложил также Ригби [6], исходя из более дорогого резорцина:

OH, OH — H_2 / Ni → OH, OH (65%) — $Na_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 → O (45%)

Общий выход составляет 29%.

Для 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (II) до сих пор не было дано удовлетворительного метода получения. Так, Бутц [7] получал его следующими двумя путями:

1. =O — CH_3MgJ → CH_3, OH — $-H_2O$ → CH_3 (80%) — SeO_2 → O, CH_3 (22%)

2. O — SeO_2 → O, =O (19%) — CH_3MgJ → O, CH_3, OH (Не выделяется) — $-H_2O$ → O, CH_3 (45%)

Первый путь дал общий выход 18%, причем после разгонки и очистки кетон все же показал при анализе пониженное содержание углерода (на 2%). Второй путь дал общий выход 9% кетона, который также не отличался чистотой.

Интересно отметить, что метод бромирования — дегидробромирования *о*-метилциклогексанона здесь не был применен, поскольку Кетц [8] утверждал, что в этом случае бромируется незамещенная метиленовая группа и после отщепления бромистого водорода получается не 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-он, а 5-метил-Δ^1-циклогексен-6-он. Как будет показано ниже, это утверждение ошибочно и бромирование *о*-метилциклогексанона, как и других *о*-метилцикланонов, идет только при третичном углеродном атоме. Именно вследствие такого предвзятого мнения продукту хлорирования метилциклопентанона Муссероном, без каких-либо доказательств, было приписано строение 5-метил-2-хлорциклопентанона [9].

1-Метил-Δ^1-циклопентен-5-он (III) был синтезирован Дане [10] следующим сложным путем:

$$\text{циклопентанон} \xrightarrow{CH_3MgJ} \text{1-метилциклопентанол-1} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\sim 80\%}{\text{1-метилциклопентен}} \xrightarrow[Ac_2O]{SeO_2} \underset{\sim 30\%}{\text{ацетат}} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{NaOH} \underset{85\%}{\text{1-метил-}\Delta^1\text{-циклопентен-5-ол}} \xrightarrow{CrO_3} \underset{70\%}{\text{1-метил-}\Delta^1\text{-циклопентен-5-он}}$$

Общий выход составляет ~14%, считая на циклопентанон.

Более простой метод был предложен Ринкесом [11]:

$$\text{1-метилциклопентен} \xrightarrow{C_2H_5ONO} \underset{70\%}{\text{нитрозохлорид (=NOCl)}} \xrightarrow[H_2SO_4]{AcONa} \underset{62\%}{\text{1-метил-}\Delta^1\text{-циклопентен-5-он}}$$

При этом способе общий выход, считая на циклопентанон, составляет 33%.

Что касается Δ^1-циклопентенона (V), то он был получен Дане [12] аналогичным путем, как и 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-он, с общим выходом менее 5%, считая на циклопентен.

Мы привели здесь методы, наиболее приемлемые по конечному выходу, опуская другие синтезы, где α,β-непредельные циклические кетоны получаются с ничтожным выходом [13, 14].

В настоящей статье описан общий метод получения α,β-непредельных циклических кетонов, основанный на бромировании предельных циклических кетонов с последующим отщеплением бромистого водорода. Дан также упрощенный метод получения 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она.

Бромирование *о*-метилциклогексанона проводилось в воднохлороформенном растворе при 30—35° в присутствии углекислого кальция при освещении. Понижение температуры ведет к неравномерному течению реакции и снижению выхода. Бромирование диоксандибромидом в эфире дает худшие результаты.

В первых опытах бромкетон выделялся перегонкой в вакууме, но в дальнейшем оказалось целесообразнее его не выделять, а сразу подвергать обработке диэтиланилином. Отщепление бромистого водорода проходит при 100° с последующей отгонкой образовавшегося 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (II), выход которого составляет 58%. Изомерный 5-метил-Δ^1-

циклогексен-6-он не образуется, что было доказано озонированием. При этом были выделены только уксусная и глутаровая кислоты, метилглутаровой кислоты обнаружено не было

$$CH_3\text{-}C_6H_9{=}O \xrightarrow{Br_2} \text{(Br, }CH_3\text{)}C_6H_8{=}O \xrightarrow{-HBr} CH_3\text{-}C_6H_7{=}O \xrightarrow[H_2O_2]{O_3} CH_2\begin{cases}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{cases} + CH_3COOH$$

Таким образом, точно доказано, что при бромировании *о*-метилциклогексанона бром идет исключительно к третичному углеродному атому, что находится в полном согласии с данными А. Е. Фаворского [15] по бромированию метилизопропилкетона, где бром направляется также к третичному атому углерода:

$$CH_3-CO-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \xrightarrow{Br_2} CH_3-CO-CBr\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Прежде чем приступить к разработке метода получения 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III), мы провели изыскания по наилучшему способу приготовления исходного 1-метилциклопентанона. Было исследовано метилирование натрийциклопентанона иодистым метилом и диметилсульфатом в эфире и в жидком аммиаке при —70°. В литературе описано метилирование циклопентанона при помощи амида натрия и иодистого метила [16], причем побочными реакциями было образование циклопентилиденциклопентанона (до 90%) и продуктов дальнейшего метилирования метилциклопентанона. В нашем случае образование продуктов конденсации было меньшим (40—50%), но продукт метилирования во всех опытах представлял смесь исходного циклопентанона, моно- и диметилциклопентанонов, разделить которые, вследствие близости температур кипения, весьма затруднительно.

Представляло интерес использовать для получения 1-метилциклопентанона доступный *о*-метилциклогексанол. При его окислении должна получиться α-метиладипиновая кислота (наряду с адипиновой), циклизация которой привела бы к искомому кетону. Действительно, при окислении *о*-метилциклогексанола азотной кислотой, в присутствии ванадата аммония, получается с выходом 70% метиладипиновая кислота. Однако циклизация последней при помощи едкого барита или уксусного ангидрида дала лишь 10—12% 1-метилциклопентанона. Поэтому мы сочли целесообразным идти обычным путем конденсации эфира адипиновой кислоты, по Дикману, с последующим метилированием и декарбоксилированием [17]:

$$(CH_2)_4\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} \xrightarrow{Na} O{=}C_5H_7\text{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow[CH_3J]{C_2H_5ONa} CH_3(CO_2C_2H_5)C_5H_6{=}O \xrightarrow{HCl} CH_3\text{-}C_5H_7{=}O$$

89% — 67% — 69%

Несмотря на избыток иодистого метила в стадии метилирования, 1-метил-1-карбэтоксициклопентанон был загрязнен исходным 1-карбэтоксициклопентаноном, от которого продукт очищался взбалтыванием с холодным раствором едкого кали.

Бромирование 1-метилциклопентанона проводилось в воднохлороформенном растворе при 22—24° в присутствии углекислого магния (углекислый кальций дает меньший выход). В случае задержки бромирования полезно прибавление нескольких капель соляной кислоты. Отщепление

бромистого водорода осуществлялось при помощи диэтиланилина, аналогично опыту с *o*-метилциклогексаноном. Выход 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III) составил 50%, считая на вошедший в реакцию метилциклопентанон.

Как и в случае *o*-метилциклогексанона, бромирование 1-метилциклопентанона идет при третичном углеродном атоме, что было доказано озонированием 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она. При этом получены только уксусная и янтарная кислоты, метилянтарной кислоты обнаружено не было:

$$CH_3-C_5H_7{=}O \xrightarrow{Br_2} Br-C(CH_3)C_4H_6{=}O \xrightarrow{-HBr} CH_3-C_5H_5{=}O \xrightarrow[H_2O_2]{O_3} \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + CH_3COOH$$

Бромирование циклогексанона, в отличие от бромирования двух упомянутых выше кетонов, проходит труднее. Однако найдено, что оно осуществляется гладко, если к циклогексанону добавить до 20% циклогексанола и, соответственно, увеличить количество брома. Отщепление бромистого водорода от 1-бромциклогексанона требует более высокой температуры (~150°). Выход Δ^1-циклогексенона (IV) составляет 35%, считая на вступивший в реакцию циклогексанон.

Совершенно аналогично получается Δ^1-циклопентенон (V) путем бромирования циклопентанона с последующим отщеплением бромистого водорода от 1-бромциклопентанона, но ввиду осмоления выход составляет только 25%, считая на вступивший в реакцию циклопентанон.

При озонировании Δ^1-циклогексенона и Δ^1-циклопентенона были получены, соответственно, глутаровая и янтарная кислоты:

$$C_6H_{10}O \xrightarrow[-HBr]{Br} C_6H_8O \xrightarrow[H_2O_2]{O_3} (CH_2)_3\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + HCOOH$$

$$C_5H_8O \xrightarrow[-HBr]{Br_2} C_5H_6O \xrightarrow[H_2O_2]{O_3} (CH_2)_2\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + HCOOH$$

Ниже мы приводим таблицу констант полученных нами α,β-непредельных циклических кетонов.

Таблица

Наименование кетона	Т. кип. °С/мм	n_D^{20}	Т. пл. семикарбазона в °С	
			наши данные	лит. данные
1-Метил-Δ^1-циклогексен-6-он	56/9	1,4865	206—207 с разложением	208 [14]
1-Метил-Δ^1-циклопентен-5-он	52—53/15	1,4770	218 с разложением	220 [10] с разложением
Δ^1-Циклогексенон	63,5/23	1,4872	161	160 [3]
Δ^1-Циклопентенон	45/12	1,4720	214—215	214 [12]

Нами был упрощен также метод получения 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она (I). Ранее он получался из винилизопропенилацетилена в три стадии:

$$CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[HgSO_4]{CH_3OH,\ H_2O} \left\{ \begin{array}{c} CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}CO CH_2\overset{\overset{\displaystyle OCH_3}{|}}{C}HCH_3 \\ CH_3OCH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCOCH_2\overset{\overset{\displaystyle OCH_3}{|}}{C}HCH_3 \\ CH_3OCH_2\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCOCH_2CH{=}CH_2 \end{array} \right\} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{n\text{-}C_7H_7SO_3H} CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - CO - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{H_3PO_4} \text{(I)}$$

Оказалось, что стадию отщепления метанола от метоксикетонов можно опустить, подвергая обработке кислотами (фосфорной, соляной) непосредственно смесь метоксикетонов. При этом не только повышается общий выход диметилциклопентенона (I) (примерно на 40%), но и сильно сокращается время реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

о-Метилциклогексанол

В двухлитровый вращающийся автоклав поместили 500 г *о*-крезола (т. кип. 190—193°; n_D^{20} 1,545), 20 мл спирта и 15 г никеля Ренея. Ввели из баллона водород под давлением 120 атм и нагрели автоклав до 120°. За 2,5 часа давление упало почти до нуля. Тогда вновь ввели водород под давлением 120 атм и температуру повысили до 160—170°. За 2 часа давление упало еще на 75 атм и затем гидрирование прекратилось: давление водорода (при одной и той же температуре) оставалось постоянным. Вращали автоклав еще 2 часа при 170°, охладили и разгрузили. После фильтрования и перегонки продукта в вакууме получено:

Фр. I, т. кип. 66—78° при 29 мм; 11 г; n_D^{20} 1,4590

Фр. II, т. кип. 78—80° при 29 мм; 487 г; n_D^{20} 1,4610

Остаток 3 г

Фракция II представляет собой *о*-метилциклогексанол. Выход 92% от теоретического.

о-Метилциклогексанон

В трехлитровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, поместили 350 г *о*-метилциклогексанола (т. кип. 78—80° при 29 мм; n_D^{20} 1,4610) и 250 мл эфира. Затем при энергичном перемешивании и охлаждении постепенно прибавляли в течение 6 час. (поддерживая температуру—3 —7°) окислительную смесь, приготовленную растворением 350 г двухромовокислого натрия (дигидрат) и 455 г серной кислоты в 1500 мл воды. Реакционную массу перемешивали в течение часа при —2°, оставили во льду на ночь и перемешивали на другой день при 0° 3 часа. Эфирный слой отделили, а водный слой 4 раза экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки взбалтывали с поташом до нейтрализации, сушили сернокислым магнием, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Получено 296 г (87% от теоретического) *о*-метилциклогексанона с т. кип. 51—52° при 13 мм; n_D^{19} 1,4482.

1-Метил Δ^1-циклогексен-6-он (II)

В двухлитровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, поместили 224 г (2 мол.) *о*-метилциклогексанона, 220 мл воды и 112 г мелко растертого углекислого кальция. Смесь энергично перемешивали при освещении 1000-ваттной лампой в течение получаса и затем при 30° по каплям начали прибавлять раствор 320 г (2 мол.) брома в 260 мл хлороформа.

Реакция бромирования началась сразу, прибавление брома продолжалось 30—40 мин., причем температуру поддерживали в пределах 30—35°. По окончании реакции отстоявшийся верхний слой отделили, а водный слой трижды экстрагировали эфиром. Эфирно-хлороформенный экстракт промыли раствором бикарбоната натрия и гипосульфита, после чего к нему прибавили 320 г (2,15 мол.) диэтиланилина. Раствор сушили сернокислым натрием и растворители медленно отгоняли в слабом вакууме в течение 5—6 час. Затем содержимое колбы нагревали еще в течение 3 час. на кипящей водяной бане и постепенно повышали вакуум до 20—25 мм. При этом медленно отгонялась смесь *о*-метилциклогексанона, 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она и диэтиланилина. Под конец доводили вакуум до 7—10 мм. Дестиллат в количестве 173 г (n_D^{20} 1,484) разгоняли на колонке Фенске (5—6 теоретических тарелок) со стеклянной насадкой. Получено:

Фр. I, т. кип. 43—44° при 8 мм; 20 г; n_D^{20} 1,4550
Фр. II, т. кип. 44—54° при 9 мм; 19 г; n_D^{20} 1,4720
Фр. III, т. кип. 54—56° при 9 мм; 10 г; n_D^{20} 1,4835
Фр. IV, т. тип. 56° при 9 мм; 108 г; n_D^{20} 1,4865
Остаток 14 г

Фракция I представляет собой исходный *о*-метилциклогексанон. Фракция III состоит более чем на 90% из метилциклогексенона (II). Фракция IV является чистым 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (II) с т. кип. 56° при 9 мм; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 0,9667. Общий выход составляет 58%, считая на вошедший в реакцию метилциклогексанон. Таким путем нами было получено свыше 3 кг 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она; его семикарбазон плавится при 206—207°.

Озонирование 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (II)

В раствор 6,8 г вещества (II) в 35 мл хлороформа пропускали в течение 10 час. при 0° озонированный кислород (содержание озона 5%) со скоростью 6—7 л/час. К раствору озонида прибавили 50 мл воды и 5 мл 30%-ной перекиси водорода, перемешивали при 50° в течение 3 час., охладили и нейтрализовали содой. Водный раствор отделили и упарили в вакууме досуха. Сухие соли растворили в 18 мл 30%-ной соляной кислоты и органические кислоты многократно экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили сульфатом магния, и после отгонки эфира в небольшом вакууме отогнали летучие кислоты. Получено 2,35 г уксусной кислоты, которая была идентифицирована по какодильной пробе. По каломельному методу установлено отсутствие муравьиной кислоты. Остаток после отгонки летучих кислот перегонялся в вакууме. Получено 4,8 г глутаровой кислоты с т. кип. 165° при 4 мм, которая полностью закристаллизовалась и плавилась при 96°. Проба смешения с известным образцом глутаровой кислоты депрессии температуры плавления не дала.

Бромирование метилциклогексанона при помощи диоксандибромида

Диоксандибромид был приготовлен согласно методике Фаворского [18]. В фарфоровый стакан поместили 53 г (0,6 мол.) сухого диоксана (т. кип. 100—101°) и постепенно при перемешивании стеклянной палочкой прибавили небольшими порциями 80 г (0,5 мол.) брома. Реакционная смесь разогрелась до 60—70° и после охлаждения затвердела в оранжевую кристаллическую массу, которую сушили на воздухе между двумя листами фильтровальной бумаги. Получено 125 г диоксандибромида. Выход теоретический.

В колбу Эрленмейера поместили 100 мл абсолютного эфира и 56 г (0,5 мол.) *о*-метилциклогексанона и в течение 2 час. при перемешивании прибавляли небольшими порциями 125 г (0,5 мол). диоксандибромида, поддерживая температуру не выше 22—23°. Происходило бурное выделение бромистого водорода. По окончании прибавления реакционную смесь промыли 10%-ным раствором едкого натра до нейтральной реакции и насыщенным раствором гипосульфита. Эфирный слой отделили и смешали с 75 г (0,5 мол.) диэтиланилина. Отщепление бромистого водорода и выделение кетона (II) проводили по методике, описанной в предыдущем опыте. В итоге получено 3 г исходного метилциклогексанона и 24,5 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она с т. кип. 61—63°

при 14 мм; n_D^{20} 1,4845; выход 47% от теории, считая на вступивший в реакцию метилциклогексанон. При бромировании в тех же условиях, но с добавкой углекислого кальция, получены примерно такие же результаты.

Метилирование циклопентанона

Амид натрия приготовлялся согласно методике Ньюланда [19]. В литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром, капельной воронкой и трубкой для подвода воздуха, помещали 250 мл жидкого аммиака, 1,5 г металлического натрия и 0,15 г нитрата железа. Колбу охлаждали сухим льдом и через жидкость пропускали сухой воздух до обесцвечивания раствора. Затем добавили 10 г металлического натрия и перемешивали до исчезновения синей окраски. Прибавили 200 мл абсолютного эфира, убрали охлаждение и дали испариться аммиаку при комнатной температуре. Когда температура внутри колбы сравнялась с комнатной, вновь охладили до —70° и при энергичном перемешивании прибавили в течение 5 мин. 42 г (0,5 мол.) циклопентанона. Температура поднялась до —50°. Затем в течение 7 мин. прибавили 85 г (0,59 мол.) иодистого метила, причем температура, несмотря на охлаждение сухим льдом, поднялась до 15°. Смесь перемешивали еще 10 мин. и разлагали прибавлением 40 г сухого хлористого аммония, а затем 250 мл воды. После обычной обработки и перегонки в вакууме получено 20 г дестиллата с т. кип. 30—40° при 15 мм и 11 г с т. кип. 125—129° при 9 мм.

Разгонка первой порции дестиллата при обычном давлении дала следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 80—132°; 1 г; n_D^{20} 1,4390

Фр. II, т. кип. 132—136°; 12 г; n_D^{20} 1,4360

Фр. III, т. кип. 136—139°; 6 г; n_D^{20} 1,4360

Семикарбазон, полученный из фракции II, плавился при 175—184°. Это говорит за то, что вещество представляет собой смесь различных продуктов метилирования циклопентанона (температура плавления семикарбазона метилциклопентанона 170—171°, диметилциклопентанона 191° [20]).

Метилирование натрийциклопентанона в жидком аммиаке иодистым метилом и диметилсульфатом дало также смесь продуктов и, кроме того, значительно большее количество высококипящих продуктов уплотнения.

Окисление *о*-метилциклогексанола

В литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, поместили 245 мл азотной кислоты уд. веса 1,4. Нагрели кислоту до 108°, добавили 0,25 г ванадата аммония и несколько капель *о*-метилциклогексанола, причем выделялись окислы азота. Охладили реакционную смесь до 60° и прибавляли 50 г *о*-метилциклогексанола при 60—70° в течение часа. По окончании прибавления смесь нагревали на водяной бане в течение часа и оставили во льду на ночь. На следующий день отсосали выпавшие кристаллы (9 г), имевшие т. пл. 108—115° и состоявшие главным образом из адипиновой кислоты.

Фильтрат упарили досуха, причем оставшееся густое масло закристаллизовалось (т. пл. 54—73°); его растворили в 200 мл эфира и оставили на ночь при 0°. Выпало еще 3 г адипиновой кислоты с т. пл. 120—128°. После отгонки большей части эфира в вакууме выпало 50 г кристаллов с т. пл. 60—67°, являющихся в основном α-метиладипиновой кислотой. По литературным данным α-метиладипиновая кислота имеет т. пл. от 57 до 64° [21].

Циклизация α-метиладипиновой кислоты

В колбу Вюрца поместили смесь 42 г α-метиладипиновой кислоты, полученной выше, и 2,1 г гидроокиси бария. Реакционную массу нагревали на воронке Бабо; при 285—295° началась перегонка, которую вели в течение 2 час. Кетон высаливали из дестиллата поташом и многократно экстрагировали эфиром. После обычной обработки и перегонки получено:

Фр. I, т. кип. 125—135°; 0,5 г; n_D^{20} 1,4362

Фр. II, т. кип. 135—136°; 3,0 г; n_D^{20} 1,4365

Остаток 0,5 г

Выход составил, таким образом, 12%.

Семикарбазон, полученный из фракции II, плавился при 170—171° и не дал депрессии с семикарбазоном α-метилциклопентанона. Циклизация по Блану [22], при помощи уксусного ангидрида, дала 10% кетона.

Получение диэтилового эфира адипиновой кислоты

В трехлитровую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником поместили 1000 мл бензола, 600 мл спирта, 400 г адипиновой кислоты и 100 мл концентрированной серной кислоты. Смесь кипятили при энергичном перемешивании в течение 5 час. Бензольный слой отделили, а водный дважды экстрагировали бензолом. Смесь воды, спирта и бензола отогнали в слабом вакууме и остаток перегоняли. Получено 539 г (97% от теоретического) диэтилового эфира адипиновой кислоты с т. кип. 127—128° при 13 мм; n_D^{21} 1,4280.

Получение карбэтоксициклопентанона

В трехлитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, поместили 49,5 г (2,15 мол.) «молекулярного» натрия в 1260 мл абсолютного толуола, 303 г (1,5 мол.) этилового эфира адипиновой кислоты и 15 мл абсолютного спирта. При сильном перемешивании (весь натрий должен находиться во взвешенном состоянии) смесь нагревали на водяной бане. При 60—70° начинается выпадение натриевого производного. Смесь нагревали 4 часа на кипящей водяной бане, причем в конце вся масса затвердела, и оставили на ночь. На следующий день прибавили 200 мл толуола и смесь разлагали 700 мл 7%-ной соляной кислоты. Толуольный слой отделили, водный — экстрагировали толуолом, соединенные экстракты промыли водой и сушили сульфатом магния. Толуол отгоняли в слабом вакууме и остаток перегоняли. Получено 209 г карбэтоксициклопентанона (89% от теоретического) с т. кип. 110—113° при 22 мм; n_D^{21} 1,4525.

Метилирование карбэтоксициклопентанона

В трехлитровой трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, приготовили алкоголят натрия растворением 44,2 г (1,92 г-атома) натрия в 1000 мл абсолютного спирта. Раствор алкоголята охладили до —13° и при перемешивании прибавили в течение получаса 300 г (1,92 мол.) охлажденного до —13—15° карбэтоксициклопентанона. Реакционную массу перемешивали час при той же температуре, прибавили сразу 275 г (1,97 мол.) иодистого метила и, продолжая перемешивание, дали температуре постепенно подняться до комнатной, что заняло 5—6 час. Объемистый осадок натриевого производного при этом постепенно исчезает. Реакционную массу оставили на ночь при комнатной температуре. На другой день отогнали главную массу спирта в слабом вакууме, остаток обработали водой (200 мл) и тщательно экстрагировали эфиром. После сушки сульфатом натрия, отгонки эфира и перегонки получено 286 г дестиллата с т. кип. 106—118° при 16 мм; n_D^{20} 1,4465. Дестиллат давал интенсивно фиолетовое окрашивание со спиртовым раствором хлорного железа.

Для очистки продукта от исходного карбэтоксициклопентанона его поместили в двухлитровую колбу с механической мешалкой, прибавили 80 мл эфира, охладили до 0° и при энергичном перемешивании быстро прилили охлажденный также до 0° раствор 32 г едкого кали в 800 мл воды. Перемешивание вели в течение 3 мин. Эфирный слой отделили, водный экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили хлористым кальцием и растворитель отгоняли. Разгонкой остатка получено 224 г (67% от теорет.) метилкарбэтоксициклопентанона с т. кип. 116—119° при 25 мм; n_D^{20} 1,4465. Продукт не давал окрашивания с хлорным железом.

Получение метилциклопентанона

В трехлитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, поместили 510 мл концентрированной кислоты, 1020 мл воды и 255 г метилкарбэтоксициклопентанона. Обратный холодильник был снабжен отводной трубкой, опущенной в склянку с эфиром, для улавливания паров метилциклопентанона, уносимых током углекислого газа. Смесь нагревали при перемешивании на водяной бане в течение 9 час. Первые 2 часа шло энергичное выделение углекислого газа, затем оно замедлилось. Раствор охладили и тщательно экстрагировали эфиром (10 раз). Эфирные вытяжки (к ним был добавлен эфир из поглотительной склянки) промыли концентрированным раствором соды и сушили хлористым кальцием. Раствор перенесли в колбу с большим елочным дефлегматором, эфир отогнали и остаток перегоняли, собирая фракцию с т. кип. 136—137°. Получено 98 г (69% от теории) метилциклопентанона; n_D^{20} 1,4360. Семикарбазон плавится при 170—171°. При щелочном гидролизе выход метилциклопентанона падает до 50—54%. Таким путем было получено 700 г метилциклопентанона.

Получение 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III)

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, поместили 98 г (1 мол.) метилциклопентанона, 50 мл хлороформа, 62 г углекислого магния и 150 мл воды. К перемешиваемой суспензии при 22—24° в течение 2 час. прибавили 152 г. (0,95 мол.) брома. Для начала реакции полезно при остановленной мешалке добавить 0,5—1 мл концентрированной соляной кислоты, создав таким образом местную концентрацию ионов водорода, благоприятствующих реакции. После прибавления всего брома хлороформенный слой отделили и водный трижды экстрагировали эфиром. К объединенному экстракту добавили 160 г (1,07 мол.) диэтиланилина и сушили раствор сернокислым натрием. Растворители отогнали в слабом вакууме, остаток нагревали на кипящей водяной бане, и, подняв вакуум до 25 мм, медленно отгоняли смесь метилциклопентанона, 1 метил-Δ^1-циклопентен-5-она и диэтиланилина в охлаждаемый холодильной смесью приемник. Получено 67 г дестиллата. Разгонка на колонке Фенске со стеклянной насадкой дала следующие результаты:

Фр. I, т. кип. 37—39° при 15 мм; 17 г; n_D^{21} 1,4360

Фр. II, т. кип. 39—52° при 15 мм; 2 г; n_D^{22} 1,4430

Фр. III, т. кип. 52—53° при 15 мм; 40 г; n_D^{22} 1,4770

Остаток 4 г

Фракция I представляет собой почти чистый метилциклопентанон, фракция III — чистый метилциклопентенон. Выход составил, таким образом, 51% от теории, считая на вступивший в реакцию метилциклопентанон.

Семикарбазон плавится при 218° с разложением (в запаянном капилляре), оксим — при 128° (из спирта). Дане [10] дает для семикарбазона т. пл. 220° (с разложением) и для оксима 128°.

Замена углекислого магния углекислым кальцием снижает выход до 40%. Замена хлороформа четыреххлористым углеродом снижает выход еще больше.

Озонирование 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III)

2,0 г 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она в 30 мл хлороформа озонировали при 0°. В течение 4 час. 30 мин. было пропущено 18 л кислорода с содержанием озона 6%. К хлороформенному раствору озонида добавили 10 мл воды и 6 мл 30%-ной перекиси водорода. Смесь нагревали при перемешивании при 60° в течение 5 час., охладили и добавили соды до окончания выделения углекислоты (всего 3,5 г). Отделили водный слой, экстрагировали его эфиром, и, упарив в вакууме до начала выделения осадка, подкислили 5 мл концентрированной соляной кислоты до сильно кислой реакции на конго. При охлаждении выпали кристаллы кислоты, которые отсосали и промыли небольшим количеством холодной воды. После сушки над фосфорным ангидридом получено 1,05 г янтарной кислоты с т. пл. 180—181°. Проба смешения с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала. Водный слой экстрагировали бензолом. По испарении бензола в вакууме получено еще 0,2 г менее чистой янтарной кислоты с т. пл. 163—167°. Маточник дал положительную какодильную пробу.

Получение Δ^1-циклогексенона (IV)

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, внесли 20 г циклогексанола, 80 г циклогексанона, 70 г углекислого кальция (мел) и, нагрев смесь до 35°, при перемешивании прибавляли в течение 4—4,5 час. 182 г брома. Температуру во время реакции поддерживали на уровне 35—37° регулированием скорости прибавления брома. Мешалка вначале должна работать медленно, иначе бромирование задерживается; в этом случае реакцию можно вызвать, остановив мешалку и прибавив несколько капель циклогексанола. Мел не должен быть сильно измельчен и следует избегать большого его избытка, иначе в конце образуется трудно разделимая эмульсия.

По окончании прибавления брома перемешивали еще полчаса. Сырой бромид отделяли и водный слой трижды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки присоединили к сырому бромиду, раствор сушили сульфатом магния и растворитель отгоняли в небольшом вакууме. Сырой бромид должен быть немедленно пущен в реакцию дегидробромирования, иначе он осмоляется. Для отщепления бромистого водорода надо брать небольшие порции бромида (20—50 г), иначе реакция протекает очень трудно и выход циклогексенона падает.

50 г сырого бромида и 50 г диэтиланилина помещали в колбу Клайзена с елочным дефлегматором. Отщепление проводили быстрым нагреванием смеси в вакууме 100 мм при 150—155°. Получено 20 г дестиллата. После того как весь бромид был подвергнут такой же обработке, соединенные дестиллаты разгоняли на колонке Фенске со стеклянной насадкой. Получено обратно 20 г циклогексанона и 26 г Δ^1-циклогексенона с т. кип. 63,5° при 23 мм; n_D^{20} 1,4872. Выход составил 35%, считая на вошедший в реакцию циклогексанон. Температура плавления семикарбазона 161° (из спирта).

Получение Δ^1-циклопентенона (V)

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, поместили 45 г циклопентанона, 5 г циклопентанола, 100 мл воды и 30 г растертого углекислого кальция (мела). К смеси, нагретой до 35°, при перемешивании в течение 3 чс. прибавили 80 г брома. Обработка реакционной смеси и дегидробромирование проводилось точно так же, как в случае циклогексанона. Выход Δ^1-циклопентенона с т. кип. 45° при 12 мм и n_D^{20} 1,4720 составил 28%. Температура плавления семикарбазона 214—215° (из спирта).

Озонирование Δ^1-циклогексенона (IV)

Опыт проводился аналогично озонированию 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она. Из 2,5 г кетона получено 1,7 г глутаровой кислоты с т. пл. 97°. Проба смешения с заведомым образцом депрессии не дала.

Озонирование Δ^1-циклопентенона (V)

Опыт проводился аналогично озонированию 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она. Из 4 г кетона получено 4,5 г янтарной кислоты, плавившейся после двухкратной кристаллизации при 182—183°. Проба смешения с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Получение 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она

1. Гидратация винилизопропенилацетилена. В пятилитровую колбу, снабженную хорошо действующей механической мешалкой, поместили 180 мл воды и растворили последовательно 11 г серной кислоты и 15 г сернокислой ртути. Пустили в ход мешалку, прилили раствор 800 г винилизопропенилацетилена в 1800 г метанола и нагрели смесь до 60°. Перемешивание при этой температуре вели 6 час., прибавляя каждый час по 1 г мелко растертой сернокислой ртути. Смесь оставили на ночь. На следующий день возобновили перемешивание и нагревание при 60° и добавили вначале 7 г сернокислой ртути, а затем через час по 1 г, причем перемешивание продолжалось еще 6 час.

Жидкость перелили в колбу с елочным дефлегматором и отогнали основную массу метанола в небольшом вакууме на водяной бане при температуре не выше 35°. Остаток нейтрализовали раствором метилата натрия (10 г натрия в 200 мл метанола) на лакмус, прибавили 500 мл эфира, 50 г цинковой пыли, энергично взбалтывали и оставили на 4—5 час., время от времени взбалтывая. Раствор фильтровали, добавили 5—6 мл диметиланилина и отогнали эфир на водяной бане. Затем отгоняли остатки эфира, метанол и воду в небольшом вакууме и остаток перегоняли в вакууме из колбы Клайзена. Перегонку вели до тех пор, пока при температуре бани 130° практически ничего не перегонялось. Выход смеси метоксикетонов с т. кип. 70—100° при 20 мм составляет 900—960 г.

II. Циклизация смеси метоксикетонов при помощи фосфорной кислоты. В двухлитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой, поместили 580 г описанной выше смеси метоксикетонов и при перемешивании прибавляли 580 мл фосфорной кислоты (уд. вес 1,77). Температура постепенно поднималась и по прибавлении примерно половины кислоты достигала 60—65°. Колбу охлаждали, следя за тем, чтобы температура не превышала 70°. Приливание кислоты заняло около часа. Затем реакционную смесь нагревали еще 2 часа при 70°, охладили, прибавили 500 мл воды и небольшими порциями внесли 400 г кальцинированной соды при перемешивании и охлаждении водой. Верхний слой отделили, а нижний трижды экстрагировали эфиром (всего 500 мл). Соединенные вытяжки нейтрализовали порошкообразным поташом (~50 г), сушили новой порцией поташа, фильтровали, отгоняли эфир и остаток перегоняли из колбы с елочным дефлегматором. Двукратная разгонка дает 300—325 г (49—53% от теории, считая на винилизопропенилацетилен) 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она с т. кип. 61—62° при 16 мм; n_D^{20} 1,4675—1,4685.

III. **Циклизация смеси метоксикетонов при помощи соляной кислоты.** В пятилитровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой, поместили 1080 г описанной выше смеси метоксикетонов (т. кип. 70—100° при 20 мм) и 2160 г 18%-ной соляной кислоты. Смесь перемешивали в течение 4 час. при 80—85°, охладили и нейтрализовали содой (~550 г). Верхний слой отделили, а нижний трижды экстрагировали эфиром (всего ~1000 мл). Соединенные вытяжки сушили прокаленным поташом, фильтровали, отогнали эфир с дефлегматором и остаток разгоняли из колбы с хорошим елочным дефлегматором.

Двухкратная разгонка дала 600÷630 г (55—59% от теории, считая на винилизопропенилацетилен) 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она с т. кип. 50—52° при 9 мм; n_D^{20} 1,4670. В головную и хвостовую фракцию отошло 60 г. Неперегоняющийся остаток составил 215—220 г.

ВЫВОДЫ

1. Разработан общий метод получения α,β-непредельных циклических кетонов, заключающий две стадии: бромирование циклических кетонов в присутствии углекислого кальция или магния и дегидробромирование образовавшихся бромкетонов нагреванием с диэтиланилином.

2. По этому методу получены: 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-он (выход 58%), 1 метил-Δ^1-циклопентен-5-он (выход 50%), Δ^1-циклогексенон (выход 35%) и Δ^1-циклопентенон (выход 25%).

3. Доказано, что при бромировании *о*-метилциклогексанона и *о*-метилциклопентанона бром идет к третичному углеродному атому, а не к вторичному, как утверждали ранее некоторые авторы.

4. Упрощен и улучшен метод получения 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ **20**, 648 (1950); И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ **20**, 661 (1950); **20**, 876 (1950).
2. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 65 (1944).
3. A. Koetz и сотр., Ann. **358**, 196 (1908); **379**, 10 (1911); **400**, 73 (1913).
4. A. Birch, Soc., **1944**, 430; **1946**, 593.
5. P. Bartlett, M. Woods, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2933 (1940).
6. W. Rigby, Soc. **1949**, 1586.
7. L. Butz, A. Gaddis, J. Org. Chem. **12**, 121 (1947).
8. A. Koetz, Scharnhorst, Ann. **379**, 10 (1911).
9. M. Mousseron, R. Richaud u. R. Granger, Bull., 625 (1946); см. также M. Godchot u. M. Mousseron, C. r., **200**, 2189 (1933).
10. E. Dane и др., Ann., **532**, 29 (1937).
11. J. Rinkes, Rec. **57**, 176 (1938); C. A. **32**, 3345 (1938).
12. E. Dane и др., Ann. **539**, 210 (1939).
13. O. Wallach, Ann. **359**, 303 (1908); F. Whitmore, G. Pedlow, J. Am. Chem. Soc. **63**, 758 (1941); M. Orchin, J. Am. Chem. Soc. **66**, 537 (1944); M. Mousseron, R. Jacquier, F. Winternitz, C. r., **224**, 1230 (1947).
14. O. Wallach, Ann. **359**, 303 (1908).
15. А. Е. Фаворский, ЖРФ-ХО **44**, 1362 (1912).
16. A. Haller, R. Cornubert, C. r., 158, 298 (1914); M. Godchot, F. Taboury, Bull. (4), **13**, 596 (1913).
17. Я. П. Денисенко и А. Д. Набер, Изв. АН СССР, ОХН 35 (1945); Gregoire, Chiurdoglu, Bull. 527 (1950).
18. А. Е. Фаворский, ЖРФ-ХО **38**, 741 (1906).
19. T. Vaughn, R. Fogt, J. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc, **56**, 2120 (1934).
20. A. Haller, R. Cornubert, C. r. **179**, 315, 320 (1924); **180**, 1989 (1925); Bull. (4), **39**, 1724, 1729 (1926).
21. S. Best, J. Thorpe, Soc. **95**, 712 (1909); Mellor, Soc. **79**, 130 (1901).
22. G. Blanc, C. r. **144**, 1357 (1907); Bull. (4), **3**, 779 (1908).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

И. Н. НАЗАРОВ и И. В. ТОРГОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XVIII. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-6-ОКТАЛОНА И 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-7-ОКТАЛОНА С 1,3-ДИМЕТИЛ-Δ^1-ЦИКЛОПЕНТЕН-5-ОНОМ *

Разработанный в нашей лаборатории простой путь построения полициклических соединений с ангулярными метильными группами [1] дал возможность впервые осуществить полный синтез стероидных кетонов, принадлежащих по пространственной конфигурации к цис-цис-ряду. Важным промежуточным продуктом для синтеза этих соединений является винилокталон (I), который был подробно описан в предыдущем сообщении [2]; конденсацией его с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III) ранее был получен изомер метиландростендиона [1], строение которого, однако, не было установлено.

В настоящей работе мы детально изучили конденсацию 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III). При этой конденсации, в зависимости от ориентации реагирующих соединений, могут образоваться два ряда изомеров: один, имеющий кетогруппу в положении 17 («нормальная» структура), другой — в положении 15 («перевернутая» структура):

(I) + (III) →

Количество изомеров для каждого ряда определяется числом асимметрических углеродных атомов (отмечены жирными точками) и правилом цис-присоединения при диеновой конденсации. Легко видеть, что для каждого структурного ряда возможно получение восьми рацематов. Так, например, для «перевернутых» структур цис-цис-ряда все теорети-

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

чески возможные восемь рацематов изображаются следующими пространственными формулами:

Действительно, при нагревании винилокталона (I) с 5—8-кратным количеством диметилциклопентенона (III) при 170° в течение 10—13 час. образуется с выходом 55% смесь изомерных стероидных дикетонов, из которой были выделены три изомера 10,14,17-триметил-Δ^9-кардостерен-3,15-диона (IV A), (IV B) и (IV C), в соотношении, примерно, 95 : 4 : 1. Номенклатура подобных соединений предложена одним из нас [3]. Оказалось, что все три соединения обладают «перевернутой» структурой, причем разница между изомерами (IV A) и (IV B) определяется пространственным положением заместителей при C_{13} — C_{14}, а отличие изомера (IV C) от (IV A) определяется различным пространственным положением атома водорода при C_8.

(I) + (III) → 170° 10 час.

(IV A) Т. пл 166-167°

(IV B) Т пл 155-156°

(IV C) Т пл 203-205°

Выбор пространственной конфигурации для дикетона (IV A) из восьми вышеприведенных структур нами сделан на основании закономерностей диенового синтеза, поскольку пока нет прямых доказательств взаимного пространственного расположения заместителей в этом дикетоне. Собранные нами модели молекул (по Стьюарту) показали, что все восемь структур вполне возможны.

При доказательстве строения полученных стероидных дикетонов большую роль сыграла неодинаковая активность кетогрупп в кольцах A и D. В то время как первая кетогруппа в кольце A легко восстанавливается по Клемменсену, вторая кетогруппа в кольце D при этом не затрагивается. Инертность кетогруппы в пятичленном кольце D к реакции Клемменсена была неоднократно отмечена в литературе. Так, изомеры эстрона и эпиандростерона, имеющие карбонильную группу в положении 16, не восстанавливаются в этих условиях [4]. При восстановлении 8-метилгидриндан-1,4-диона удаляется лишь кетогруппа в шестичленном цикле [5]:

Строение полученного нами дикетона (IV A) было доказано рядом следующих превращений:

(IV A) — $\xrightarrow[HCl]{Zn}$ (V) — $\xrightarrow{NH_2 \cdot NH_2}$ (VI) — $\xrightarrow[350°]{Pd/C}$ (VII)

(VIII)

Дикетон (IV A) восстановлением по Клемменсену переводился в 10,14,17-триметил-Δ^8-кардостерен-15-он (V) с т. пл. 104°, который реакцией Кижнера был превращен в 10,14,17-триметил-Δ^8-кардостерен (VI). Дегидрирование этого углеводорода с палладием на угле и последующее хроматографирование дало 3′-метил-(1,2)-циклопентанофенантрен (VII), так называемый углеводород Дильса. Температура плавления углеводорода и его тринитробензолата совпали с литературными данными и резко отличались от данных для 1′-метил-(1,2)-циклопентанофенантрена (VIII), который должен был получиться при «нормальной» структуре исходного дикетона:

Вещество	Температура плавления в °С	
	углеводорода	тринитробензолата
1′-Метил-(1,2)-циклопентанофенантрен	76—77 [6]	143—144 [6]
3′-Метил-(1,2)-циклопентанофенантрен (углеводород Дильса)	125—126 [7] 123—124 [8] 124—125 [9]	147 [7] 148 [6] 150 [8]
Полученный нами углеводород	121,5—122	148

Строение дикетона (IV A) было доказано также и вторым независимым путем, а именно превращением его в производные фенантрена, согласно следующей схеме:

CH_3 H CH_3 CH_3 O (V) $\xrightarrow{KJO}$ CH_3 COOH CH_3 COOH CH_3 (IX) $\xrightarrow[350°]{Pd/C}$

$\rightarrow$ C_2H_5 CH_3 (X) $\xrightarrow{CrO_3}$ C_2H_5 CH_3 O O (XI) $\xrightarrow{\text{o-}C_6H_4(NH_2)_2}$ C_2H_5 CH_3 N N (XII)

Монокетон (V) при окислении иодом и щелочью в растворе метанола дал дикарбоновую кислоту (IX), при дегидрировании которой был получен известный 1-метил-2-этилфенантрен (X). Последний был превращен в хинон (XI) и затем в хиноксалин (XII). Температура плавления углеводорода (X) и хиноксалина (XII) совпали с литературными данными и резко отличались от данных 1-этил-2-метилфенантрена, который соответствует «нормальной» структуре. Температуры плавления изомерных хинонов близки и поэтому мало характерны.

Вещество	Температура плавления в °С		
	углеводорода	хинона	хиноксалина
1-Этил-2-метилфенантрен	79—80 [10, 11]	157—159	146—147
1-Метил-2-этилфенантрен	100 [10]	163	108
1-Метил-2-этилфенантрен, полученный нами	96	155—157	108

Строение дикетона (IV B) было доказано тем же путем. При восстановлении по Клемменсену дикетона (IV B) был получен монокетон (XIII) с т. пл. 122°, отличный от монокетона (V). Рядом уже описанных выше превращений он был переведен в 1-метил-2-этилфенантрен (X), охарактеризованный точкой плавления и переводом в хинон (XI) и хиноксалин (XII):

(IV B) (XIII) (X)

Так как монокетоны (V) и (XIII) дают в результате аналогичных превращений один и тот же метилэтилфенантрен (X), то очевидно, что они имеют одинаковый углеводородный скелет и разница между ними, а следовательно, разница между исходными дикетонами (IV A) и (IV B), заключается лишь в различном пространственном положении водорода и метильной группы при $C_{13} - C_{14}$. Мы считаем, что различие между дикетонами (IV A) и (IV B) не может быть объяснено различным пространственным положением метильной группы в положении 17, так как в последующих сообщениях нами будет показано, что конденсация винилокталона (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном и с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном также приводит к получению аналогичных пространственных изомеров, хотя там и отсутствует метильная группа в положении 17.

Монокетон (XIII) оказался идентичным с гидрированным продуктом конденсации 1-винил-9-метил-$\Delta^{1,6}$-гексагидронафталина (XIV) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III)*:

(XIV) (III) (XV) (XIII)

Изомер (IV C) при восстановлении по Клемменсену дает тот же монокетон (V), который получается при восстановлении дикетона (IV A). С наибольшей вероятностью это можно объяснить тем, что различие между дикетонами (IV A) и (IV C) заключается в ином пространственном положении водорода при C_8. В условиях восстановления по Клемменсену двойная связь в обоих изомерах передвигается из положения 9—11 в положение 8—9 и, таким образом, в результате получается один и тот же монокетон (V).

---

* Эта конденсация описана в следующей статье этого журнала.

Перемещение двойной связи под влиянием кислот и катализаторов происходит в полициклических системах с большой легкостью.

Так, в ряду холестана были осуществлены следующие превращения [12]:

γ-Холестенол

$Pt(H_2)$

$Pt(H_2)$

δ-Холестенол

α-Холестенол

HCl

β-Холестенол

Аналогичные превращения осуществлены также и для родственных соединений: эргостенолов [13], спинастеринов [14] и зимостерина [15]. Случай с зимостерином представляет особый интерес, так как аналогия его с нашими дикетонами наиболее близкая (по положению двойной связи):

H_2, Pt

HCl / $CHCl_3$

HCl

Под влиянием хлористого водорода эквилин переходит с перемещением двойной связи в 8(9)-дегидроизоэстрон, а последний обратимо изомеризуется в 9-дегидроизоэстрон [16].

При конденсации цитраконового ангидрида с 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталином, как показал Мишер, получаются кислоты, в которых двойная связь под влиянием хлористого водорода легко переходит в положение между циклами [17]:

Положение двойной связи в этих соединениях было установлено по спектрам поглощения. Соединения, в которых двойная связь смещена в положение между циклами, не гидрируются с палладием на угле в уксусной кислоте, тогда как исходные соединения гидрируются легко.

При действии хлористого водорода на холоду дикетоны (IV A) и (IV B) возвращаются неизмененными. Однако изомеризация их с перемещением двойной связи легко происходит под влиянием смеси соляной и уксусной кислот при нагревании. Дикетоны (IV A) и (IV C) дали при этом один и тот же изомерный кетон (IV D). Дикетон (IV B), в свою очередь, дал при нагревании с соляной кислотой два изомерных дикетона (IV E) и (IV F):

Следует отметить, что все изомерные дикетоны (IV A — E) не гидрируются в спирте с платиной по Адамсу. Равным образом при этом не было замечено сдвига двойной связи. При гидрировании в уксусной кислоте с тем же катализатором дикетон (IV A) остался неизмененным, дикетоны же (IV B), (IV C) и (IV D) дали смесь некристаллизующихся продуктов, разделить которые при помощи хроматографии не удалось.

Дикетон (IV A) при гидрировании в уксусной кислоте с палладием на сернокислом барие в присутствии H_2PtCl_6 дает смесь продуктов, из которых удалось выделить кристаллический кетоспирт 10,14,17-триметил-Δ^8-кардостерен-3-ол-15-он (XVI). При окислении его хромовым ангидридом

(V) т. пл. 104°

(IV A) т. пл. 166–167°

(XIII) т. пл. 122°

(IV D) т. пл. 113–114°

(IV B) т. пл. 155–156°

(IV E) т. пл. 160–161°

(IV C) т. пл. 203–205°

(IV F) т. пл. 112–113°

был получен 10,14,17-триметил-Δ^8-кардостерен-3,15-дион (IV D). Таким образом, даже в сравнительно жестких условиях гидрирования двойная связь в дикетоне (IV A) сохранилась, переместившись лишь из положения 9—11 в положение 8—9:

(IV A) Т. пл. 166—167°

$\xrightarrow[H_2PtCl_6]{H_2, Pd/BaSO_4}$

(XVI) Т. пл. 131—132°

$\xrightarrow[CH_3COOH]{CrO_3}$

(IV D) Т. пл. 113°

Определение положения двойных связей в тетрациклических системах химическим путем весьма затруднительно. Для холестенолов (и

соответственно эргостенолов) это определение проведено только в двух случаях, для Δ^7-холестенола (γ-холестенола) [18] и Δ^{14}-холестенола (β-холестенола) [19]. В других случаях положение двойной связи устанавливалось на основании сравнения величин удельного вращения плоскости поляризации [20].

В полученных нами стероидных дикетонах (IV A—E) положение двойных связей принимается на основании следующих соображений: 1. Главный продукт реакции, образующийся в широком интервале температур от 130 до 200°, должен иметь строение с двойной связью в положении 9—11, так как трудно допустить перемещение двойной связи при относительно низкой температуре диеновой конденсации (130°). 2. При действии хлористого водорода двойная связь стремится встать между циклами (перемещение в кольцо D, вследствие наличия ангулярной метильной группы, исключается). 3. Перемещение двойной связи может быть, хотя бы в малой степени, обратимым процессом. На основании этих предпосылок мы считаем наиболее вероятными для дикетонов (IV A—E) выше приведенные формулы.

(II) + (III)

170° 10 час

(XVII D) т. пл. 164°

Zn HCl

Кетон, т. пл. 80°

(XVII C) т. пл. 199-200°

(XVII A) т. пл. 187-189°

(XVII B) т. пл. 177-178°

(V) т. пл. 104°

(XVII F) т. пл. 111-112°

(XVII E) т. пл. 139-140°

(XIII) т. пл. 122°

При конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III) в аналогичных условиях получается с выходом 60% смесь уже четырех изомеров 10,14,17-триметил-Δ^9-кардостерен-2,15-диона (XVII A), (XVII B), (XVII C) и (XVII D) в отношении, примерно 60 : 35 : 3 : 2. Первые три стероидных дикетона имеют «перевернутую» структуру, строение четвертого не доказано.

Дикетоны (XVII A) и (XVII C) при восстановлении по Клемменсену дают уже известный монокетон (V), чем и доказывается их строение. Изомер (XVII A) при нагревании с соляной и уксусной кислотами переходит частично в изомер (XVII E). Учитывая соображения, высказанные при определении строения дикетонов (IV A) и (IV C), наиболее вероятными следует считать выше приведенные формулы.

Дикетон (XVII B) при восстановлении по Клемменсену дал описанный выше монокетон (XIII) и таким образом пространственная конфигурация дикетона (XVII B) оказалась одинаковой с дикетоном (IV B). При нагревании с соляной и уксусной кислотами изомеризация дикетона (XVII B) идет в очень незначительной степени в отличие от дикетона (IV B), где она протекает на 50%. Все же с выходом в 5% удалось при этом получить изомерный дикетон (XVII F).

Изомер (XVII D) при восстановлении по Клемменсену дал монокетон с т. пл. 80°, отличный от монокетонов (V) и (XIII). Незначительные количества исходного дикетона не позволили провести дальнейшее исследование; можно только сказать, что он обладает иным строением, нежели прочие изомеры. Дикетоны (XVII A), (XVII B) и (XVII C) не гидрируются с платиной по Адамсу ни в спирте, ни в уксусной кислоте.

Таким образом, при конденсации диенонов (I) и (II) с диметилциклопентеноном (III) образуется в каждом случае смесь изомерных стероидных кетонов с перевернутой структурой, которые отличаются между собой лишь пространственным расположением заместителей при C_{13} — C_{14} или пространственным расположением водорода при C_8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Винил-9-метил-Δ^1-6-окталон (I) (т. кип. 100—103° при 1 мм; n_D^{20} 1,5260) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталон (II) (т. кип. 106—107° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5270) получены по способу, описанному в предыдущем сообщении [2]. 1,3-Диметил-Δ^1-циклопентен-5-он (III) получался циклизацией аллилизопропенилкетона, как описано ранее [21]; т. кип. 58—59° при 15 мм; n_D^{20} 1,4675. Определение температуры плавления всех веществ, описанных в настоящем сообщении, проводилось в медном блоке. Все температуры исправлены.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III)

12,3 г диенона (I) и 96 г диметилциклопентенона (III) нагревали в запаянных ампулах в атмосфере углекислоты в течение 13 час. при 170°. После отгонки избыточного диметилциклопентенона (88 г) в вакууме 15 мм на водяной бане остаток смешали с 20 мл петролейного эфира и 1 мл бензола. Моментально началась кристаллизация. Спустя сутки выделившиеся кристаллы отсосали и промыли смесью петролейного эфира и бензола (10 : 1). Получено таким образом 7,9 г смеси изомеров с т. пл. 130—140°. Маточник упарили в вакууме, удалили остатки диметилциклопентенона при 1 мм на водяной бане (2,0 г), разбавили остаток 5 мл петролейного эфира и оставили при 8—10° на двое суток. Выделилась вторая порция кристаллов в количестве 0,15 г с т. пл. 150—200°. Второй маточник упарили, отогнали избыточный диенон при 1 мм и температуре бани не выше 150° (2,7 г; n_D^{20} 1,5235) и остаток растворили в смеси 3 мл петро-

лейного эфира и 1 мл бензола. Спустя двое суток выделилась третья порция кристаллов в количестве 0,3 г с т. пл. 140—150°. Всего выделено таким образом 8,35 г смеси кристаллических изомеров 10,14,17-триметил-Δ^{9}-кардостерен-3,15-диона, или 43% от теоретического, считая на весь диенон (I), или 55%, считая на диенон, вступивший в реакцию.

Фракционированной кристаллизацией первой и третьей порций кристаллов из смеси петролейного эфира и бензола (3 : 1) выделено 6,7 г изомера (IV A) с т. пл. 166—167° и 0,15 г изомера (IV B) с т. пл. 156—156,5°. Разделение их затруднялось тем, что они имеют почти одинаковую растворимость и выделяются вместе. Комбинируя медленную кристаллизацию с механическим отделением нужных изомеров, удалось добиться их разделения. В других опытах удавалось выделить несколько большее количество изомера (IV B) (по отношению к изомеру IV A), чем показано выше. Так, в одном опыте на 1,6 г изомера (IV A) получено 0,12 г изомера (IV B). Изомер (IV A) был выделен и охарактеризован раньше [1]. Изомер (IV B) — белые пластинки с т. пл. 156—156,5°.

Найдено %: C 79,8; 79,8; H 9,45; 9,6
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Смесь изомеров (IV A) и (IV B) плавится при 130—140°.

Кристаллизацией второй порции кристаллов из смеси метанола и бензола (3 : 1) выделен изомер (IV C) с т. пл. 203—205° в виде белых иголочек в количестве 70 мг.

Найдено %: C 80,1; 80,25; H 9,4; 9,5
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Изомеризация дикетона (IV A)

Смесь 260 мг дикетона (IV A) с т. пл 166—167°, 5 мл уксусной кислоты, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 6 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 10 час. Отделили толуольный слой, а водный слой разбавили вдвое водой и экстрагировали бензолом. Соединенные бензольно-толуольные вытяжки нейтрализовали взбалтыванием с 10%-ным едким натром. После отгонки растворителей в вакууме остаток кристаллизовали из 1 мл спирта. Получено 140 мг дикетона (IV D) в виде крупных призм с т. пл. 114—115°.

Найдено %: C 79,8; 80,2; H 9,6; 9,6
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

При обработке раствора дикетона (IV A) в уксусной кислоте хлористым водородом на холоду (12 час.) изомеризация не прошла и вещество возвратилось неизмененным. Равным образом не прошла изомеризация и при нагревании ксилольного раствора дикетона (IV A) при 170° в течение 7 час.

Изомеризация дикетона (IV B)

Реакция проводилась аналогично предыдущему. Из 285 мг дикетона (IV B) с т. пл. 156—156,5° получено 130 мг дикетона (IV E) в виде длинных призм с т. пл. 161—162° (из спирта).

Найдено %: C 79,9; 79,8; H 9,4; 9,3
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Дикетон (IV E) при пробе смешения с исходным дикетоном (IV B), а равно и с дикетоном (IV A) показал сильную депрессию. Из маточника был выделен также изомер (IV F) в количестве 15 мг в виде игл с т. пл. 112—113° (из спирта).

Найдено %: C 80,1; 79,8; H 9,5; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Проба смешения дикетона (IV F) с дикетоном (IV D) дала сильную депрессию. Попытка изомеризации дикетона (IV B) действием хлористого водорода в уксусной кислоте при 20° успеха не имела; дикетон возвращался неизмененным.

Изомеризация дикетона (IV C)

Изомеризация проводилась аналогичным образом с 70 мг вещества (т. пл. 203—205°). Дикетон оказался довольно устойчивым и часть его (30 мг) в нечистом виде (т. пл. 180—200°) возвратилась обратно. Из маточников удалось выделить 6 мг дикетона (IV D) с т. пл. 115—116°. Проба смешения с дикетоном (IV D), полученным выше, депрессии температуры плавления не дала.

Восстановление дикетона (IV A) по Клемменсену

Смесь 2 г дикетона (IV A) с т. пл. 166—167°, 25 мл уксусной кислоты, 25 мл концентрированной соляной кислоты, 20 мл толуола и 10 г амальгамированного цинка кипятили 3,5 часа с обратным холодильником. Добавили 3,5 г цинка и кипятили еще 3 часа. Реакционную смесь охладили, отделили толуольный слой, а водный слой трижды экстрагировали эфиром. Эфирный и толуольный слои объединили, нейтрализовали взбалтыванием с 5%-ным раствором едкого натра, фильтровали и отогнали растворитель в вакууме. Остаток разбавили 7—8 мл эфира и оставили кристаллизоваться на холоду. Получено 1,0 г (52% от теоретического) кетона (V) в виде белых пластинок с т. пл. 100—102°. Чистый кетон имеет т. пл. 103—104° (из петролейного эфира)

Найдено %: C 83,9; 83,75; H 10,8; 10,6
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,85; H 10,6

Динитрофенилгидразон — красивые желтые иглы с т. пл. 232—233° (из спирта).

Восстановление дикетона (IV C) по Клемменсену

Смесь 75 мг дикетона (IV C) с т. пл. 203—205°, 5 мл уксусной кислоты, 10 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл толуола и 1,5 г амальгамированного цинка кипятили 3,5 часа с обратным холодильником.

Толуольный слой отделили и водный дважды экстрагировали бензолом. Объединенные вытяжки нейтрализовали и растворители отогнали в вакууме. Остаток вскоре закристаллизовался. Кристаллизация из 0,5 мл эфира при —15° дала 21 мг кетона (V) с т. пл. 100—101°. Проба смешения с образцом кетона из предыдущего опыта депрессии температуры плавления не дала.

Восстановление дикетона (IVB) по Клемменсену

Восстановление вели аналогично предыдущим опытам. Из 400 мг дикетона (IV B) с т. пл. 156—156,5° получено 50 мг кетона (XIII) с т. пл. 120—122° (из гексана).

Найдено %: C 83,9; H 10,8
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,85; H 10,6

Проба смешения с кетоном, полученным гидрированием кетона (XV) и имевшим т. пл. 122°, депрессии не дала. Маточник после выделения кетона (XIII) почти полностью закристаллизовался; его без очистки употребили для последующего окисления.

Восстановление кетона (V) по Кижнеру

1,7 г кетона (V) с т. пл. 100—102° растворили в 5 мл диоксана, прибавили 1,2 мл гидразингидрата, 5 мл диэтиленгликоля и нагревали несколько минут на водяной бане. Затем все перенесли в колбу Фаворского на шлифах, прибавили раствор 1,4 г натрия в 36 мл диэтиленгликоля и нагревали почти гомогенную смесь при 205—210° в слабом токе азота в течение 15 час. При этом отогналось несколько миллилитров дестиллата. Реакционную смесь разбавили 50 мл воды, дважды экстрагировали эфиром (по 50 мл), эфирный экстракт взбалтывали с 10%-ной соляной кислотой, сушили сульфатом магния, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Получено 1,3 г углеводорода (VI) в виде бесцветной, не очень густой жидкости, почти без запаха, с т. кип. 130—135° при 1 мм; n_D^{20} 1,5200; выход 81% от теоретического.

Найдено %: C 87,9; 88,15; H 11,9; 12,1
$C_{20}H_{32}$. Вычислено %: C 88,2; H 11,8

Дегидрирование углеводорода (VI)

1,1 г углеводорода (VI), 0,5 г 10%-ного палладированного угля и 18 мл сухого бензола нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота (начальное давление 30 атм) при 350° в течение 6 час. Реакционную смесь фильтровали, отгоняли бензол в вакууме, некристаллизующийся остаток растворили в 10 мл петролейного эфира и хроматографировали на 10 г окиси алюминия. Получено:

Фр. I—III	по 4 мл петролейного эфира	587 мг	масло
Фр. IV—VI	то же	129 мг	кристаллы, пропитанные маслом; т. пл. 80—85°
Фр. VII—VIII	»	42 мг	кристаллы; т. пл. ~100°
Фр. IX—XI	по 4 мл смеси петролейного эфира и бензола (7 : 1)	97 мг	кристаллы, пропитанные маслом
Фр. XII—XIII	по 4 мл смеси петролейного эфира и бензола (3 : 1)	9 мг	масло
Фр. XIV	по 4 мл смеси петролейного эфира и бензола (1 : 1)	2 мг	то же
Фр. XV—XVI	по 4 мл смеси петролейного эфира и бензола (1 : 3)	9 мг	»
Фр. XVII—XVIII	по 4 мл бензола	6 мг	»
	Всего	881 мг	

Кристаллизация фракций VII—XI из 1 мл петролейного эфира дала 25 мг бугорчатых кристаллов с т. пл. 111—113,5°. Вторая кристаллизация из 0,5 мл петролейного эфира дала 10 мг углеводорода Дильса (VII) с т. пл. 121,5—122°.

Найдено %: C 92,85; 92,8; H 7,0; 7,1
$C_{18}H_{16}$. Вычислено %: C 93,06; H 6,94

Тринитробензолат — желтые иголочки с т. пл. 148—149° (из метанола).
Маточники после кристаллизации соединены с фракциями IV—VI. Смесь кристаллизовали из 0,7 мл петролейного эфира. Получено еще

41 мг углеводорода Дильса (VII) с т. пл. 118—119°. Повторная кристаллизация их из петролейного эфира дала 20 мг чистого углеводорода (VII) с т. пл. 120,5—121°.

Окисление кетона (V) в дикарбоновую кислоту (IX)

К раствору 0,8 г кетона (V) в 40 мл метанола при перемешивании прибавляли одновременно раствор 2,1 г иода в 25 мл метанола и раствор 4 г едкого кали в 8 мл воды и 15 мл метанола так, чтобы иод все время находился в избытке. Спустя 20 мин. прибавление было закончено и смесь оставили на 2 часа. Большую часть метанола отогнали в вакууме, прибавили 10 мл воды, подкислили на конго и выпавшую желтую массу трижды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки тщательно промыли 10%-ным раствором гипосульфита до обесцвечивания, профильтровали, отогнали эфир, к остатку прибавили 5 мл метанола и 4 мл 30%-ного едкого натра и нагревали коричневый раствор с обратным холодильником в течение 4 час. на водяной бане. После удаления метанола остаток разбавили водой (5 мл), дважды экстрагировали эфиром для удаления нейтральных продуктов и подкислили 20%-ной соляной кислотой (10 мл), охлажденной до —5°. Выпавший желтый порошок после часового стояния отсосали и промыли ледяной водой. Кристаллизация из 5 мл уксусной кислоты дала 0,39 г (41% от теоретического) кислоты (IX) в виде белого порошка с т. пл. 199—202°.

Найдено %: С 71,75; 71,5; Н 9,35; 9,25
$C_{20}H_{30}O_4$. Вычислено %: С 71,85; Н 9,05

Дегидрирование кислоты (IX)

0,33 г кислоты (IX), 8 мл бензола и 0,6 г 10%-ного палладированного угля нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота (начальное давление 20 атм) при 350° в течение 11 час. Реакционную массу фильтровали, отгоняли бензол и остаток растворили в 1 мл петролейного эфира. По охлаждении выпали кристаллы, которые отсосали и промыли петролейным эфиром. Ввиду хорошей растворимости удалось выделить только 10 мг 1-метил-2-этилфенантрена (X) с т. пл. 95—96°.

Найдено %: С 92,9; 92,9; Н 7,2; 7,2
$C_{17}H_{16}$. Вычислено %: С 92,7; Н 7,3

Из маточника выделено (при охлаждении до —70°) еще 38 мг углеводорода с т. пл. 85—88°.

22 мг 1-метил-2-этилфенантрена (X) с т. пл. 85—88° растворили в 1 мл уксусной кислоты и смешали с раствором 50 мг хромового ангидрида в 1 мл уксусной кислоты. Смесь нагревали при 100° в течение 10 мин., добавили после охлаждения 1 мл воды, нагрели до исчезновения мути и оставили кристаллизоваться. На другой день выпало 10 мг 1-метил-2-этилфенантренхинона (XI). После кристаллизации из 0,5 мл метанола получено 4 мг чистого хинона (XI) с т. пл. 155—157°. Хиноксалин (XII), полученный нагреванием хинона (XI) с *о*-фенилендиамином в метаноле в присутствии капли уксусной кислоты, представляет собой желтые кристаллы с т. пл. 108—109° (из метанола).

Окисление кетона (XIII) и дегидрирование образовавшейся кислоты

1,2 г кетона (XIII) были окислены иодом в щелочном растворе, как описано выше. Получено 450 мг дикарбоновой кислоты, которую дегидрировали в описанных выше условиях в течение 12 час. Получено 48 мг 1-метил-2-этилфенантрена (X) с т. пл. 85—88°. Без дальнейшей очистки

его подвергли окислению хромовым ангидридом в уксусной кислоте и при этом получили 7 мг хинона (XI) с т. пл. 155—156°. Хиноксалин, полученный из этого хинона, плавился при 105—107° и не дал депрессии с хиноксалином (XII) из предыдущего опыта.

Гидрирование дикетонов (IV A), (IV B), (IV C) и (IV D) в присутствии платины по Адамсу

Дикетоны (IV A), (IV B), (IV C) и (IV D) не гидрируются с платиной по Адамсу в спиртовом растворе. При гидрировании дикетона (IV A) с платиной по Адамсу в уксусной кислоте он не изменяется. При гидрировании дикетонов (IV B), (IV C) и (IV D) в уксусной кислоте (30—100 мг дикетона, 10—20 мг PtO_2 и 3—5 мл уксусной кислоты, гидрирование в течение 3 час.) в каждом случае получались некристаллизующиеся смеси. Попытки разделить эти смеси хроматографированием были безуспешны.

Гидрирование дикетона (IV A) в присутствии палладия на сернокислом барие и платинохлористоводородной кислоты

Раствор 1,0 г дикетона (IV A) с т. пл. 166—167° в 10 мл уксусной кислоты встряхивали в атмосфере водорода в присутствии 0,5 г $Pt/BaSO_4$ в течение часа. Гидрирование абсолютно не шло и началось только по прибавлении нескольких капель концентрированного раствора H_2PtCl_6. За 10 мин. поглотилось 150 мл водорода (24°, 760 мм), после чего поглощение прекратилось. Раствор фильтровали, разбавили тройным объемом воды и экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки промыли 2%-ным раствором едкого натра до нейтральной реакции и отогнали бензол в вакууме. Оставшаяся густая жидкость по прибавлении небольшого количества петролейного эфира и охлаждении частично закристаллизовалась. Получено 110 мг белых кристаллов с т. пл. 147—149°, представляющих, согласно данным анализа, смесь (или молекулярное соединение) кетола (XVI) и его ацетата.

Найдено %: C 78,0; 77,7; H 9,7; 9,5
$C_{20}H_{30}O_2+C_{20}H_{29}O(OCOCH_3)$. Вычислено %: C 78,0; H 9,6

Эти кристаллы растворили в 2 мл спирта, прибавили 0,2 мл 10-%ного NaOH, нагревали 5 мин. на водяной бане и разбавили вдвое водой. Вскоре начали выпадать кристаллы кетола (XVI), которые отсосали, промыли водой и высушили в вакууме. Получено 60 мг кетола (XVI) с т. пл. 131—132°.

Найдено %: C 79,3; 79,4; H 10,2; 10,2
$C_{20}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 79,4; H 10,0

Окисление кетола (XVI)

35 мг кетола (XVI) растворили в 0,4 мл уксусной кислоты, смешали с раствором 9 мг хромового ангидрида в 0,8 мл уксусной кислоты и оставили на два дня. Раствор разбавили тройным объемом воды, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки взбалтывали с раствором едкого натра до нейтрализации и эфир отгоняли. Остаток вскоре частично закристаллизовался. Получено 8 мг кристаллов дикетона (IV D) с т. пл. 111—113°. Проба смешения с образцом дикетона (IV D), полученным выше, депрессии температуры плавления не дала.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III)

12,0 г диенона (II) и 66 г диметилциклопентенона (III) нагревали в запаянных ампулах в атмосфере азота при 170° в течение 10,5 час.

Затем избыточный кетон (III) отгоняли в вакууме на водяной бане до начала кристаллизации (отогнано 44 г). К кристаллизующемуся остатку прибавили 10 мл петролейного эфира и 1 мл бензола и через два часа выпавшие кристаллы отсосали и промыли холодной смесью петролейного эфира и бензола (10 : 1). Получено 4,1 г чистого дикетона (XVII A) в виде белых игл с т. пл. 187—189°. Маточник после выделения кристаллов дикетона (XVII A) упарили, отогнали в вакууме на водяной бане диметилциклопентенон (13 г) и остаток вылили в смесь 10 мл петролейного эфира и 2 мл бензола. Выделилась вторая порция кристаллов, которую после часового стояния отсосали и промыли смесью петролейного эфира и бензола (10 : 1). Получено 4,6 г кристаллического порошка с т. пл. 144—159°. Второй маточник упарили, разбавили 10 мл петролейного эфира и оставили на сутки. Выделилась третья порция кристаллов в количестве 0,4 г с т. пл. 155—190°. Третий маточник упарили и отогнали не вступивший в реакцию диенон (II) в вакууме 0,5 мм при температуре бани не выше 130° (получено 1,6 г диенона). Остаток растворили в смеси 5 мл петролейного эфира и 1,5 мл бензола и оставили стоять при 0—3°. Кристаллы выпадали очень медленно. По истечении 10 дней выделившуюся четвертую порцию кристаллов отсосали и промыли петролейным эфиром. Получено 1,0 г кристаллов с т. пл. 130—150°. Всего выделено таким образом 10,1 г смеси кристаллических изомеров 10,14,17-триметил-$\Delta^{9(11)}$-кардостерен-2,15-диона — 53% от теоретического, считая на взятый в реакцию диенон (II), или 61%, считая на вступивший в реакцию диенон (II).

Фракционированной кристаллизацией из смеси петролейного эфира и бензола, в сочетании с механическим разделением кристаллов, выделены из второй порции кристаллов дикетон (XVIIA) с т. пл. 187—189° и дикетон (XVII B) с т. пл. 177—178°. Подобным образом из третьей порции кристаллов выделен изомер (XVII C) с т. пл. 199—200°, а из четвертой порции кристаллов выделены изомеры (XVII B) с т. пл. 177—178° и (XVII D) с т. пл. 163—164°. Всего выделено в чистом виде: изомера (XVII A) — 4,86 г, изомера (XVII B) — 2,57 г, изомера (XVII C) — 0,25 г и изомера (XVII D) — 0,16 г.

Изомер (XVII A) представляет собой иглы; т. пл. 187—189°

Найдено %: C 79,8; 79,6; H 9,6; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Изомер (XVII B) — крупные призмы; т. пл. 177—178°

Найдено %: C 80,1; 80,05; H 9,35; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Изомер (XVII C) — пластинки; т. пл. 199—200°

Найдено %: C 80,2; 80,2; H 9,4; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$ Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Изомер (XVII D) — кубики; т. пл. 163—164°

Найдено %: C 80,0; 80,2; H 9,45; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$ Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Проба смешения изомеров (XVII A) и (XVII B) плавится при 160—170°; изомеров (XVII A) и (XVII C) — при 160—165°.

Изомеризация дикетона (XVII A)

Смесь 500 мг дикетона (XVII A) с т. пл. 187—189°, 10 мл уксусной кислоты, 20 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 4 час. Отделили толуоль-

ный слой, а водный экстрагировали бензолом. Соединенные бензольно-толуольные вытяжки нейтрализовали взбалтыванием с 5%-ным раствором едкого натра; растворитель отогнали в вакууме досуха и остаток кристаллизовали из спирта. Получено обратно 400 мг исходного дикетона (XVII A). Из маточника медленной кристаллизацией, в сочетании с механическим отбором кристаллов, удалось выделить 70 мг изомерного дикетона (XVII E) в виде тонких бесцветных пластинок с т. пл. 139—141°.

Найдено %: C 80,0; 80,2; H 9,6; 9,7
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Нагревание дикетона (XVII A) в ксилоле при 170° в течение 10 час. не привело к изомеризации. Даже последние порции кристаллов из маточника плавились при 188—190° и не дали депрессии с исходным дикетоном (XVII A).

Изомеризация дикетона (XVII B)

190 мг дикетона (XVII B) с т. пл. 177—178° изомеризовались аналогично предыдущему, но кипячение длилось 10 час. Получено обратно около 100 мг исходного дикетона. Из маточника медленной кристаллизацией, в сочетании с механическим отбором кристаллов, выделено ~ 20 мг изомерного дикетона (XVII F) в виде бесцветных игл с т. пл. 111—112°.

Найдено %: C 80,0; H 9,5
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Восстановление дикетона (XVII A) по Клемменсену

Смесь 1,0 г дикетона (XVII A) с т. пл. 187—189°, 25 мл уксусной кислоты, 37 мл концентрированной соляной кислоты, 15 мл толуола и 10 г амальгамированных цинковых стружек кипятили с обратным холодильником 5 час. Реакционную смесь разбавили 30 мл воды, отделили толуольный слой, а водный дважды экстрагировали бензолом. Соединенные экстракты нейтрализовали взбалтыванием с 10%-ным едким натром и отогняли растворители в вакууме. Остаток растворили в 3 мл эфира и оставили кристаллизоваться на холоду. Выделено 0,12 г кристаллов кетона (V) с т. пл. 99—100° (14% от теоретического). Кристаллизация из спирта повысила температуру плавления до 101—102°. Проба смешения с кетоном (V), полученным восстановлением дикетона (IV A), депрессии температуры плавления не дала. Динитрофенилгидразон плавился при 229—231° и также не дал депрессии с динитрофенилгидразоном кетона (V), полученным выше.

Восстановление дикетона (XVII C) по Клемменсену

При восстановлении 80 мг дикетона (XVII C) с т. пл. 199—200° аналогично предыдущему получено 10 мг кетона (V) с т. пл. 103—104°. Проба смешения с прежде полученным кетоном депрессии не дала.

Восстановление дикетона (XVII B) по Клемменсену

Реакция проводилась аналогично восстановлению дикетона (XVII A). Из 0,8 г дикетона (XVII B) с т. пл. 177—178° получено 80 мг кетона (XIII) с т. пл. 109—112°. Кристаллизация из смеси спирта и петролейного эфира дала кристаллы с т. пл. 119—121°. Проба смешения с кетоном (XIII), полученным выше из дикетона (IV B), депрессии температуры плавления не дала. Динитрофенилгидразон — оранжевые иглы с т. пл. 215—217°.

Восстановление дикетона (XVII D) по Клемменсену

65 мг дикетона (XVII D) с т. пл. 163—164° восстанавливались по Клемменсену аналогично предыдущему. Так как продукт реакции не кристаллизовался даже при —70°, то его растворили в петролейном эфире и хроматографировали на окиси алюминия (1 г, длина колонки 6 см). При элюировании последовательно петролейным эфиром, смесью петролейного эфира и бензола и бензолом удалось получить лишь 5 мг кристаллов с т. пл. 78—80° (из смеси петролейного эфира и бензола). Динитрофенилгидразон — мелкие желтые иглы с т. пл. 198—201° (с разложением).

Гидрирование дикетонов (XVII A), (XVII B) и (XVII C) в присутствии платины по Адамсу

Дикетоны (XVII A), (XVII B) и (XVII C) не гидрируются в спиртовом растворе с платиной по Адамсу. При гидрировании этих дикетонов в уксусной кислоте (60—100 мг дикетона, 15—20 мг PtO_2 и 5 мл уксусной кислоты, гидрирование в течение 3 час.) в каждом случае возвращался исходный дикетон (в количестве 20—30 мг).

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен полный синтез стероидных дикетонов цис-цис-ряда путем конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III). В обоих случаях получается с общим выходом $\sim 60\%$ от теоретического смесь трех или четырех изомерных стероидных дикетонов, в которых кольца А — В и С — D соединены в цис-положении.

2. Показано, что вне зависимости от наличия и положения заместителей в кольце А все синтезированные методом диеновой конденсации стероидные дикетоны обладают так называемой «перевернутой» структурой, т. е. кольцо D в этих соединениях содержит ангулярную метильную группу в положении 14, а карбонильную группу — в положении 15. Различие между изомерами определяется для одних соединений различным пространственным положением колец А — В и С — D по отношению друг к другу, для других соединений — различным пространственным положением водорода при C_8.

3. Показано, что под влиянием соляной кислоты двойная связь в тетрациклических стероидных дикетонах сравнительно легко мигрирует из положения 9—11 в положение 8—9.

4. Обнаружено, что кетогруппа в кольце D весьма устойчива в реакции восстановления по Клемменсену. Тетрациклические стероидные 2,15- и 3,15-дикетоны превращаются таким образом в 15-монокетоны.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, ЖОХ **20**, 648 (1950).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 73 (1953).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 726 (1953).
4. N. Huffmann и M. Lott, J. Am. Chem. Soc. **73**, 878 (1951).
5. D. Banerjee a. P. Shafer, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1931 (1950).
6. L. Ruzicka и др., Helv. chim. acta **16**, 833 (1933).
7. S. Harper, G. Kon и F. Ruzicka, J. Chem. Soc., 124 (1934); A. Butenandt u. L. Suranij, Ber. 75, 597 (1942).
8. E. Bergmann и H. Hillemann, Ber. 66, 1302 (1933).
9. O. Diels и др., Ann. 459, 15 (1927).

10. R. Haworth и др., J. Chem. Soc., 460 (1934).
11. W. Bachmann u. A. Dreiding, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1323 (1950).
12. F. Schenk, K. Buchholz u. O. Wiese, Ber. **69**, 2696 (1936).
13. F. Reindel, E. Walter u. H. Rauch, Ann. **452**, 34 (1927); **460**, 212 (1928); F. Laucht, Z. physiol. Chem. **237**, 236 (1935); H. Stavely a. N. Bollenback, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1285 (1943); D. Barton, J. Chem. Soc., 513 (1946).
14. H. Stavely a. N. Bollenback, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1600 (1943); D. Barton, J. Chem. Soc., 813 (1945).
15. H. Wieland u. L. Görnhardt, Ann. **557**, 248 (1947).
16. D. Banes, J. Carol a. E. Haenni, J. Biol. Chem. **187**, 557 (1950).
17. G. Anner u. K. Miescher, Helv. chim. acta **31**, 219 (1948).
18. O. Wintersteiner a. M. Moore, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1507 (1943).
19. T. Achtermann, Z. physiol. Chem. **225**, 141 (1934); F. Laucht, там же **237**, 236 (1935).
20. D. Barton, J. Chem. Soc. 813 (1945); 513 (1946).
21. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов и С. Н. Ананченко. Изв. АН СССР, ОХН, № 5.891 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

И. Н. НАЗАРОВ, И. И. ЗАРЕЦКАЯ, Г. П. ВЕРХОЛЕТОВА и И. В. ТОРГОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XIX. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-6-ОКТАЛОНА И 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-7-ОКТАЛОНА С Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНОНАМИ И ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ

В предыдущем сообщении [1] мы описали конденсацию 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном. В результате реакции были получены изомерные стероидные дикетоны цис-цис-ряда, обладающие так называемой «перевернутой» структурой:

CH_3 CH_3 O CH_3 CH_3
+ →
O CH_3 O CH_3 O

(I)

O CH_3 CH_3 O O CH_3 CH_3
+ →
CH_3 CH_3 O

(II)

В настоящей работе мы изучили конденсацию диенона (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III), с Δ^1-циклогексеноном (IV), цитраконовым ангидридом (V) и бензохиноном, а также конденсацию диенона (II) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III). При нагревании винилокталона (I) с 10-кратным количеством 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (III) при 170° в течение 10 час. образуется с выходом до 50% смесь изомерных тетрациклических дикетонов цис-цис-ряда, из которой были выделены четыре изомера 10,14-диметилкардохризанен-3,15-диона (VI A), (VI B), (VI C) и (VI D) в отношении, примерно, 40 : 10 : 5 : 1. В некоторых опытах количество изомера (VI D) было значительно больше, а изомера (VI A), соответственно, меньше.

Разница между изомерами (VI A) и (VI C) определяется различным пространственным положением атома водорода при C_8, так как при на-

гревании с соляной кислотой оба изомера переходят в один и тот же изомер (VI D) с перемещением двойной связи из положения 9—11 в положение 8—9, как это было показано в предыдущем сообщении [1].

Все три дикетона, (VI A), (VI C) и (VI D), при восстановлении по Клемменсену дают один и тот же монокетон (VII). Поскольку раньше [1] было показано, что при этой реакции в первую очередь удаляется кетогруппа в кольце А, то полученный монокетон должен иметь строение 10·14-диметил-Δ^8-кардохризанен-15-она (VII). Изомер (VI B) при восстановлении дает монокетон (VIII), отличный от монокетона (VII). Если принять, по аналогии с уже изученными реакциями конденсации диенона (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном [1], что все изомеры обладают «перевернутым» строением, то различие между изомерами (VI B) и (VI A) следует объяснить только различным пространственным положением заместителей при C_{13} — C_{14}.

(I) + (III) → 170°, 10 час

(VI D) т. пл 148-149°

(VI B) т. пл 159-160°

(VI A) т. пл. 157-158°

(VI C) т пл. 166-167°

(VI E) т пл. 128-129°

(VII) т. пл. 136-137°

(VIII) т. пл 75-80°

Факт нахождения в реакционной смеси изомера (VI D) свидетельствует о том, что в условиях диенового синтеза происходит перемещение двойной связи из первоначального положения 9—11 в положение 8—9.

Подобные примеры перемещения двойной связи при диеновом синтезе сравнительно редки. Так, при конденсации эфиров сорбиновой и муконовой кислот с малеиновым ангидридом двойная связь переходит в сопряженное к карбоксилу положение [2]:

R
CO
O
+ O →
O
CO
$CO_2C_2H_5$ $CO_2C_2H_5$

$R = CH_3, CO_2C_2H_5$

При конденсации 1,4-дифенилбутадиена с малеиновым ангидридом получается смесь изомеров, легко превращаемых друг в друга, что авторы объясняют также перемещением двойной связи [3]:

Ph CO
O
Ph O CO
+ O Ph
O Ph CO
O
Ph CO
Ph

Аналогичные явления при конденсациях с сорбиновой кислотой отмечают также Дено [4] и Альдер [5]. Мы считаем, что в изомере (VI D), как наиболее устойчивом, двойная связь занимает положение 8—9, а в изомере (VI A), получающемся при диеновом синтезе в наибольшем количестве, двойная связь находится в положении 9—11.

Карбонильная группа в монокетоне (VII) отличается исключительной инертностью; она совершенно не восстанавливается по Клемменсену, а также не реагирует с магнийиодметилом и литийметилом даже при длительном нагревании. С наибольшим основанием это можно объяснить пространственными затруднениями — сильным экранированием кетогруппы в положении 14, что косвенно подтверждает уже принятое нами «перевернутое» строение кетона (VII) и, следовательно, строение дикетонов (VI A), (VI C) и (VI D).

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III) дала также смесь кетонов, из которых удалось выделить три изомера 10,14-диметил-Δ^9-кардохризанен-2,15-диона (IX A), (IX B) и (IX C) в отношении, примерно, 15 : 12 : 1.

O CH_3 + CH_3 O → O CH_3 CH_3 O

(II) (III) (IX A, B, C)

(IX A), т. пл. 143—144°
(IX B), т. пл. 203—205°
(IX C), т. пл. 182—183°

Вследствие небольших количеств исходного диенона (II) и полученных дикетонов (IX) дальнейшее исследование последних не проводилось.

Конденсация диенона (I) с Δ^1-циклогексеноном (IV) осложняется большой склонностью последнего к уплотнению. Наилучшие результаты (27%, считая на вступивший в реакцию диенон) были получены нагреванием компонентов при 150° в течение 10 час., причем из реакционной смеси удалось выделить два изомера 10-метил-Δ^9-кардохризанен-3,15-диона (X A) и (X B) в отношении, примерно, 6 : 1.

Конденсация диенона (I) с бензохиноном проходит очень легко уже при 60° и приводит к смеси продуктов, из которых удалось выделить один изомер 10-метил-$\Delta^{9,16}$-кардохризадиен-3,15,17a-триона (XI). При нагревании диенона (I) с цитраконовым ангидридом (V) при 100° получается смесь ангидридов, из которой выделен индивидуальный продукт, имеющий строение (XII) или (XII A).

(XI) т. пл. 185-186°

60°

(IV) 150°

(V) 100°

H_3C CO O CO

или

(X A) т. пл. 150-151°
(X B) т. пл. 181-183°

(I)

(XII) т. пл. 175-176°

(XII A)

$Al(OC_3H_7iso)_3$

(XIII)

(XIV)

Нами также было осуществлено восстановление диенона (I) изопропилатом алюминия в диенол (XIII). При этом получается, видимо, смесь стереоизомеров. Диенол (XIII) конденсировался с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном и с бензохиноном. В первом случае из продуктов реакции не удалось выделить кристаллического вещества, во втором случае получен с небольшим выходом 10-метил-$\Delta^{9,16}$-кардохризадиен-3-ол-15,17a-дион (XIV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Винил-9-метил-Δ^1-6-окталон (I) (т. кип. 100—103° при 1 мм; n_D^{20} 1,5260) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталон (II) (т. кип. 106—107° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5270) описаны нами ранее [6]. 1-Метил-Δ^1-циклогексен-6-он (III) (т. кип. 56° при 9 мм; n_D^{20} 1,4865) и Δ^1-циклогексен-6-он (IV) (т. кип. 63° при 20 мм; n_D^{20} 1,4872) получены по способу, разработанному в нашей

лаборатории [7]. Цитраконовый ангидрид (V) (т. кип. 80° при 7 мм; n_D^{20} 1,4720) получен по способу Шрайнера [8].

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III)

12 г диенона (I), 120 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она и 0,1 г пирогаллола нагревали в стеклянных ампулах в атмосфере углекислоты в течение 10 час. при 170—175°. После отгонки в вакууме не вступившего в реакцию метилциклогексенона (114 г) и диенона (4,5 г) остаток разбавлен при нагревании 15 мл петролейного эфира. Быстро началась кристаллизация. Выделено 4,7 г кристаллической смеси с т. пл. 124—150°. Через три дня из маточника выпало еще 1,05 г смеси. Непрореагировавший диенон был вновь подвергнут конденсации с метилциклогексеноном в описанных выше условиях, причем было выделено 0,8 г кристаллической смеси и 2,75 г диенона (I).

Перегонкой маточников из обоих опытов при 0,5 мм получено 5,0 г густой жидкости с т. кип. 160—170°, которая при разбавлении петролейным эфиром частично закристаллизовалась. Выделено 1,4 г кристаллов. Всего таким образом получено 7,95 г кристаллов — 42% от теоретического, считая на весь диенон (I), и 55%, считая на вступивший в реакцию. Изомеры разделялись дробной кристаллизацией из смесей петролейного эфира и бензола. В результате были выделены:

Изомер (VI A) с т. пл. 157—158° в количестве 1,2 г

Найдено %: C 79,95; 79,7; H 9,4; 9,3
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Изомер (VI B) с т. пл. 159—160° в количестве 0,35 г

Найдено %: C 80,0; 80,05; H 9,4; 9,35
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Проба смешения с изомером (VI A) плавилась при 130—138°.

Изомер (VI C) с т. пл. 166—167° в количестве 0,17 г

Найдено %: C 80,0; 79,9; H 9,3; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Проба смешения с изомером (VI A) плавилась при 130—140°, с изомером (VI B) — при 130—140°.

Изомер (VI D) с т. пл. 149—149° в количестве 30 мг

Найдено %: C 79,9; 80,1; H 9,6; 9,5
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0; H 9,4

Пробы смешения с изомерами (VI A) и (VI B) плавились при 125—130°.

Попытка термической изомеризации дикетонов (VI A—D)

Образцы дикетонов нагревали в капиллярах при 200° в течение часа. Вещества сильно осмолились и по охлаждении только изомер (VI D) снова частично закристаллизовался. Кристаллы плавились при 146—147°, т. е. изомер (VI D) не подвергался термической изомеризации.

Изомеризация дикетона (VI A)

Смесь 110 мг дикетона (VI A) с т. пл. 157—158°, 3 мл уксусной кислоты, 3 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 9 час. Толуольный слой отделили, нейтрализовали его взбалтыванием с 4%-ным едким натром, фильтровали и отгоняли растворители в вакууме. Остаток кристаллизовали из смеси

бензол — петролейный эфир (1 : 4). Получено 86 мг дикетона (VI D) с т. пл. 146—147°. Проба смешения с дикетоном (VI D), выделенным после реакции конденсации, депрессии не дала.

Изомеризация дикетона (VI C)

Изомеризация дикетона (VI C) проводилась аналогичным образом. Из 35 мг дикетона (VI C) с т. пл. 166—167° получено 5 мг дикетона (VI D) с т. пл. 145—146°. Проба смешения с образцами дикетона (VI D), полученными выше, депрессии температуры плавления не дала.

Изомеризация дикетона (VI B)

Изомеризация проводилась аналогичным образом. Из 65 мг дикетона (VI B) с т. пл. 159—160° получено 10 мг дикетона (VI E) с т. пл. 128—129° (из спирта).

Найдено %: C 79,5; 79,7; H 9,3; 9,5
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,0 H 9,4

Попытка изомеризации дикетона (VI D)

Изомеризация дикетона (VI D) проводилась аналогичным образом. Из 60 мг дикетона (VI D) с т. пл. 148—149° после обычной обработки выделено обратно 45 мг исходного дикетона с т. пл. 146—147°. Соответствующая проба смешения депрессии температуры плавления не дала.

Восстановление дикетона (VI A) по Клемменсену

Смесь 500 мг дикетона (VI A) с т. пл. 157—158°, 5 мл толуола, 6 мл уксусной кислоты, 6 мл концентрированной соляной кислоты и 2,5 г амальгамированного цинка кипятили с обратным холодильником 4 часа. Толуольный слой отделили, нейтрализовали взбалтыванием с 10%-ным раствором едкого натра, фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Затвердевший остаток кристаллизовали из петролейного эфира. Получено 303 мг (63% от теоретического) монокетона (VII) в виде бесцветных пластинок с т. пл. 136—137°.

Найдено %: C 84,0; 83,9; H 10,6; 10,6
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,85; H 10,6

Восстановление дикетона (VI C) по Клемменсену

Восстановление вели аналогичным образом. Из 26 мг дикетона с т. пл. 166—167° получено 7 мг кетона (VII) с т. пл. 135—136°. Проба смешения с образцом кетона из предыдущего опыта депрессии температуры плавления не дала.

Восстановление дикетона (VI D) по Клемменсену

Восстановление проводилось аналогичным образом. Из 200 мг дикетона (VI D) с т. пл. 148—149° получено 106 мг кетона (VII) с т. пл. 135—136°. Пробы смешения с образцами кетона из двух предыдущих опытов депрессии температуры плавления не дали.

Восстановление дикетона (VI B) по Клемменсену

Восстановление проводилось аналогичным образом. Из 250 мг дикетона (VI B) с т. пл. 159—160° получено после обычной обработки и однократной кристаллизации 130 мг вещества с т. пл. 70—80°. Вторая кристаллизация дала 75 мг кетона (VIII) с т. пл. 75—80°. Последующие кристаллизации не повысили температуры плавления и не сузили интервала.

Найдено %: C 84,8; H 10,7
$C_{20}H_{30}O$. Вычислено %: C 83,85; H 10,6

Повышенное содержание углерода говорит о том, что кетон загрязнен углеводородом, который не удалось отделить кристаллизацией.

Действие магнийбромметила и литийметила на кетон (VII)

К реактиву Гриньяра, приготовленному из 0,2 г магния, 1,2 г иодистого метила и 10 мл эфира, прилили раствор 230 мг кетона (VII), т. пл. 136—137°, в смеси 6 мл эфира с 1 мл бензола. Реакционную смесь кипятили 15 мин., охладили и разложили льдом. Эфирный слой отделили, отогнали эфир и остаток кристаллизовали из эфира. Получено обратно 150 мг кетона (VII) с т. пл. 136—137°. Проба смешения с исходным кетоном депрессии температуры плавления не дала. При ведении реакции при 100° (в толуоле) из 170 мг кетона (VII) выделено обратно 30 мг кетона. В остатке — некристаллизующаяся масса. Аналогичная картина получается при применении литийметила.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III)

2,0 г диенона (II) и 5 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (VI) нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты в течение 13 час. при 170—175°. После отгонки избыточного и не вступившего в реакцию метилциклогексенона (4,1 г) остаток разбавили двойным объемом метанола и оставили кристаллизоваться. Через неделю выпавшие кристаллы (0,3 г) с т. пл. 135—155° были механически разделены на низкоплавкую (т. пл. 141—143°) и высокоплавкую фракции (т. пл. 178—179°). Из маточника после двухдневного стояния выпала вторая порция кристаллов (0,2 г) с т. пл. 194—199°. Кристаллизацией из метанола выделено три изомера.

Изомер (IX A), призмы с т. пл. 143—144° (испр.) в количестве 130 мг.

Найдено %: С 79,8; 79,7; Н 9,5; 9,4
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 80,0; Н 9,4

Изомер (IX B), тонкие пластинки с т. пл. 203—205° (испр.) в количестве 100 мг.

Найдено %: С 79,9; 79,7; Н 9,4; 9,65
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 80,0; Н 9,4

Изомер (IX C), иглы с т. пл. 182—183° в количетве 8 мг

Найдено %: С 79,6; 79,7; Н 9,4; 9,3
$C_{20}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 80,0; Н 9,4

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с Δ^1-циклогексеноном (IV)

5,5 г диенона (I), 40 г Δ^1-циклогексенона (IV) и 40 мг пирогаллола нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты при 150° в течение 10 час. После отгонки непрореагировавших Δ^1-циклогексенона (35,5 г) и диенона (1,6 г) остаток смешали с 8 мл петролейного эфира и оставили кристаллизоваться на сутки. Получено 1,05 г кристаллической смеси с т. пл. 137—145°. Выход 17%, считая на весь диенон, и 27%, считая на вступивший в реакцию. Кристаллизацией из смеси петролейного эфира и бензола (5 : 1) были выделены два изомера (X A) и (X B).

Изомер (X A), пластинки, т. пл. 150—151°, в количестве 0,3 г.

Найдено %: С 79,6; 79,7; Н 9,1; 9,2
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 79,7; Н 9,1

Изомер (X B), иглы, т. пл. 181—183°, в количестве 50 мг.

Найдено %: C 79,4; 79,4; H 9,3; 9,3
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с бензохиноном

Раствор 1 г диенона (I) и 0,55 г бензохинона с т. пл. 115° в 10 мл абсолютного диоксана нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты при 60° в течение 4,5 час. После отгонки диоксана и разбавления остатка 6 мл петролейного эфира и 1 мл бензола выделено 0,85 г смеси кристаллов (55% от теоретического). Двойная кристаллизация из смеси петролейный эфир — бензол дала 0,12 г чистого трикетона (XI) в виде крупных желтоватых чешуек с т. пл. 185—186.

Найдено %: C 76,2; 76,5; H 7,5; 7,6
$C_{19}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 76,5; H 7,4

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с цитраконовым ангидридом (V)

Раствор 1,9 г диенона (I) и 1,1 г цитраконового ангидрида (V) в 5 мл бензола нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты, в присутствии следов метиленовой голубой, при 100° в течение 6 час. После отгонки бензола в вакууме оставшаяся густая масса по прибавлении эфира частично закристаллизовалась. Получено 0,91 г кристаллической смеси. Смесь кипятилась с 20 мл петролейного эфира. Нерастворившиеся кристаллы были отделены и промыты петролейным эфиром. Получено 140 мг трициклического ангидрида (XII или XIIa) с т. пл. 175—176°.

Найдено %: C 71,6; 71,75; H 7,3; 7,3
$C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 71,5; H 7,3

Из маточника выпали кристаллы с т. пл. 150—160°, представляющие смесь изомеров, разделить которую не удалось.

Восстановление 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) в 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталол (XIII)

В колбу, снабженную хорошим дефлегматором, поместили 5,2 г диенона (I) и 50 мл молярного раствора перегнанного изопропилата алюминия в изопропиловом спирте. Смесь кипятили таким образом, чтобы отгон составлял 6—8 капель в минуту. После 3-часового кипячения дестиллат не давал пробы на ацетон (с динитрофенилгидразином). Кипятили еще полчаса, отогнали главную массу изопропилового спирта в вакууме и оставшуюся густую массу разлагали при охлаждении 90 мл 6%-ной соляной кислоты, а затем трижды экстрагировали эфиром. Из эфирного экстракта при стоянии выпали кристаллы (0,3 г) с т. пл. 183—200°. Кристаллизация из бензола дала вещество с т. пл. 208—209°, соответствующее формуле $C_{13}H_{22}O_2$.

Найдено %: C 73,9; H 11,1
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,3; H 10,5

После отгонки эфира осталась густая масса, из которой при разбавлении 4 мл петролейного эфира и охлаждении выделили 0,5 г кристаллов с т. пл. 155—157°. Кристаллизация из смеси петролейный эфир—бензол (1 : 4) дала вещество с т. пл. 160—161°, тоже соответствующее формуле $C_{13}H_{22}O_2$.

Найдено %: C 74,3; H 10,4
$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 74,3; H 10,5

Строение обоих кристаллических соединений не установлено.

Фильтрат после отделения кристаллов перегоняли в вакууме. Получено 3 г (50% от теоретического) 1-винил-9-метил-Δ^1-окталола-6 (XIII) в виде густой жидкости с т. кип. 120—121,5° при 1,5 мм и n_D^{20} 1,5293.

Найдено %: C 80,4; 80,5; H 10,6; 10,55
$C_{13}H_{20}O$. Вычислено %: C 81,2; H 10,5

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (XIII) с бензохиноном

Раствор 0,8 г диенола (XIII) и 0,45 г хинона в 8 мл диоксана нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты в течение 5 час. при 60°. После отгонки диоксана в вакууме остаток разбавили петролейным эфиром и оставили кристаллизоваться. Выделено 0,40 г (32% от теоретического) кристаллов с т. пл. 128—130°. Двукратная кристаллизация из бензола дала чистый оксидикетон (XIV) с т. пл. 130—131°.

Найдено %: C 76,0; 76,0; H 8,0; 8,1
$C_{19}H_{24}O_3$. Вычислено %: C 76,0; H 8,05

Конденсация диенола (XIII) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном при 170 и 140° дала некристаллизующуюся смесь продуктов. Разделить их хроматографией не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен полный синтез D-гомостероидных дикетонов цис-цис-ряда (с кетогруппой в положении 15) путем конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III). При этом выделено четыре изомерных тетрациклических кетона. Два из них (VI A) и (VI C) различаются между собой лишь пространственным положением водорода при C_8, третий (VI D) — положением двойной связи (Δ^8 вместо Δ^9) и четвертый (VI B) отличается от трех предыдущих иным пространственным положением заместителей при C_{13} — C_{14}.
2. Показано, что в процессе диеновой конденсации двойная связь может перемещаться из положения 9—11 в положение 8—9.
3. При восстановлении стероидных дикетонов по Клемменсену удаляется лишь кетогруппа в кольце A и дикетон превращается таким образом в 15-монокетон.
4. Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (III) дает три изомерных стероидных дикетона (IX A), (IX B) и (IX C). Проведена также конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с Δ^1-циклогексеноном, бензохиноном и цитраконовым ангидридом и получены соединения (X), (XI) и (XII).
5. Восстановлением 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) изопропилатом алюминия был получен 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталол (XIII), который при конденсации с бензохиноном дал тетрациклический оксидикетон (XIV).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 903 (1953).
2. E. Farmer, E. Warren, J. Chem. Soc., 897 (1929).
3. R. Kuhn, T. Wagner-Jauregg, Ber. **63**, 2662 (1930).
4. N. Deno, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4057 (1950).
5. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, Ann. **570**, 230 (1950).
6. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 73 (1953).
7. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов и С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 889 (1953).
8. Синтезы органических препаратов, Сб. 2. изд. ИЛ, Москва, 1949, стр. 290 и 570.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

И. Н. НАЗАРОВ, Г. П. ВЕРХОЛЕТОВА, И. В. ТОРГОВ, И. И. ЗАРЕЦКАЯ и С. Н. АНАНЧЕНКО

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ XX. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-6-ОКТАЛОНА И 1-ВИНИЛ-9-МЕТИЛ-Δ^1-7-ОКТАЛОНА С Δ^1-ЦИКЛОПЕНТЕНОНОМ, 1-МЕТИЛ-Δ^1-ЦИКЛОПЕНТЕН-5-ОНОМ И 1,3-ДИМЕТИЛ-Δ^1-ЦИКЛОПЕНТЕН-4,5-ДИОНОМ

В предыдущих сообщениях [1, 2] мы описали конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с различными α, β-непредельными циклическими кетонами. В результате были получены тетрациклические дикетоны цис-цис-ряда, имеющие основной скелет природных стероидов, но обладающие в большинстве так называемой «перевернутой» структурой:

Особый интерес представляет синтез стероидных дикетонов с циклопентановым кольцом D (без метильной группы в положении 17), так как они наиболее близко подходят по составу и строению к природным гормонам. Поэтому в настоящей работе мы изучили конденсацию диенонов (I) и (II) с 1-метилΔ^1-циклопентен-5-оном (III) и установили строение получающихся при этом изомерных стероидных дикетонов. Оказалось, что главные продукты конденсации в обоих случаях обладают также «перевернутой» структурой.

Конденсация диенонов (I) и (II) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III) протекает несколько хуже (выход 30—35% от теоретического), чем ранее описанная конденсация диенонов (I) и (II) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном (выход 50—60%). Выход понижается вследствие большой склонности 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она к самоконденсации. Так, будучи нагрет при 170° в течение 3 час., он целиком превращается в густую

смесь полимерных продуктов, в то время как 1,3-диметил-Δ^1-циклопе тен-5-он в этих условиях почти не изменяется. Наилучшие результа дало нагревание диенона (I) с двойным количеством 1-метил-Δ^1-циклопе тен-5-она (III) при 150° в течение 6 час. При этом с выходом 30% от те ретического получена смесь тетрациклических дикетонов, из котор были выделены 3 изомера 10,14-диметил-Δ^9-кардостерен-3,15-дио (IV A), (IV B) и (IV C), последний в нечистом виде. Первые два изомер как будет показано ниже, обладают «перевернутой» структурой. Таки образом, повторилась такая же картина, как и при конденсации диено (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном, где были выделены так 3 изомера, имеющие стероидные скелеты только с «перевернутым» кол цом D.

(I) (III)

150° | 6 час

Дикетон (IV C) т. пл. 128-129°

(IVA) т. пл. 131-133°

(IVB) т. пл. 155-156°

(V) т. пл. 52-54°

(VI) т. пл 94-95°

(IVD) т. пл. 100-101°

(IVE) т. пл. 91-93°

Изомеры (IV A) и (IV B) обладают неодинаковой пространственно конфигурацией, так как при восстановлении по Клемменсену они дают различные монокетоны (V) и (VI). Несомненно, разница между этими кетонами, а равно между исходными дикетонами (IV A) и (IV B) заключается в различном пространственном расположении заместителей при C_{13} — C_{14}, что и отображено в вышеприведенных формулах.

При кипячении обоих дикетонов (IV A) и (IV B) с соляной и уксусной кислотами происходит их изомеризация с перемещением двойной связи в дикетоны (IV D) и (IV E). Подобная изомеризация может быть объяснена только перемещением двойной связи из положения 9—11 в положение 8—9, что было раньше показано на многих примерах [1, 2].

Установление строения кетонов (V) и (VI) представило большие трудности. Метод окисления иодом в щелочной среде с последующим дегидрированием образующейся кислоты в производные фенантрена, давший положительный результат на других примерах [1], в данном случае был непригоден, так как обе возможные структуры, «нормальная» и «перевернутая», привели бы в к одному и тому же продукту — 1,2-диметилфенантрену. Представлялось возможным действием магнийбромметила перевести кетон (V) или (VI) в соответствующий спирт, а последний дегидратацией с последующим гидрированием и дегидрированием превратить в метилциклопентанофенантрен, описанный в литературе:

Однако этот путь вызывал сомнение по двум причинам. Во-первых, кетогруппа в кольце D весьма инертна к реактиву Гриньяра, как нами было показано в предыдущем сообщении [2] на примере D-гомостероидного дикетона; во-вторых, при дегидратации весьма возможна ретропинаколиновая перегруппировка, которая в результате привела бы к неизвестному 1,1-диметилциклопентанофенантрену. Аналогичный пример представляет собой случай с метиловым эфиром эстрона [3]:

Для определения строения полученных нами стероидных кетонов (V) и (VI) казался возможным также следующий путь:

$COCO_2Et$
CH_3 $\xrightarrow[Na]{(CO_2Et)_2}$ CH_3 O CH_3 CH_3 O $\xrightarrow{\text{перегонка}}$

CO_2Et $CH_2CH_2CO_2Na$
$\rightarrow$ CH_3 CH_3 O $\xrightarrow{NaOH}$ CH_3 $-CO_2Na$ CH_3 $\rightarrow$

CH_2CH_2COOH C_2H_5
$\rightarrow$ CH_3 CH_3 COOH $\xrightarrow{-H_2}$ CH_3

Однако предварительные опыты на модельном примере с 3,8-диметил-Δ^5-1-гидринданоном показали, что хотя конденсация со щавелевым эфиром проходит легко, но отщепление окиси углерода, в отличие от аналогичных циклогексановых соединений, не имеет места даже при 200°:

O O
CH_3 $\rightarrow$ CH_3 $COCO_2Et$
CH_3 CH_3

Поэтому был выбран путь непосредственной дегидрогенизации кетонов (V) и (VI) при помощи палладия на угле. Этот метод Бахман [4] недавно с успехом применил для определения строения стероидных соединений ряда эквиленина и эстрона:

O CH_3
CH_3 $\xrightarrow[350^\circ]{5\%\ Pd/C}$ C_2H_5
H
HO

O
CH_3 CH_3
H $\rightarrow$ C_2H_5
CH_3O CH_3O

В результате дегидрогенизации обоих кетонов (V) и (VI) был получен, правда с незначительным выходом (менее 10%), 1-метил-2-этилфенантрэн

(VII), характеризованный как пробой смешения с заведомым образцом, так и получением из него соответствующих хинона (VIII) и хиноксалина (IX):

Более высокий выход (до 80%) углеводорода (VII) у Бахмана объясняется сравнительно легким дегидрированием стероидных соединений, имеющих одно или два ароматических кольца.

Выделение из продуктов дегидрирования 1-метил-3-этилфенантрена (VII) с несомненностью доказывает, что как кетоны (V) и (VI), так и исходные дикетоны (IV A) и (IV B), обладают «перевернутой» структурой. Конденсация диенона (II) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III), проводившаяся в тех же условиях, дала с выходом 38% смесь трех изомеров 10,14-диметил-Δ^9-кардостерен-2,15-диона (X A), (X B) и (X C) в отношении, примерно, 25 : 7 : 1.

Дикетон (X A) при восстановлении по Клемменсену дал кетон (VI), а дикетон (X B) при этом дал кетон (V), чем и было доказано их строение. Определение строения дикетона (X C) вследствие малых количеств продукта не проводилось.

При кипячении с соляной и уксусной кислотами дикетон (X A) изомеризуется в дикетон (XD) с перемещением двойной связи из положения 9—11 в положение 8—9.

Была проведена также конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с Δ^1-циклопентеноном (XI). Так как последний еще более чувствителен к нагреванию, чем 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-он (III), то температуру конденсации пришлось снизить до 130°. При этом с выходом 11% была получена кристаллическая смесь изомеров, из которой удалось выделить в чистом виде два изомера 10-метил-Δ^9-кардостерен-3,15-диона (XII A) и (XII B).

При конденсации диенона (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XIII) при 100° получен с выходом 14% 10,14,17-триметил-Δ^9-кардостерен-3,15,16-трион (XIV). Последний с большой легкостью уже при

(II) + (III)

150°, 6 час.

(X A) т. пл. 184-185°

(X B) т. пл. 154-154,5°

Дикетон (X C) т. пл. 192-193°

HCl; Zn, HCl; Zn, HCl

(X D) т. пл. 124-125°

(VI) т. пл. 89-91°

(V) т. пл. 49-51°

(I) + (XI) → 130°

(XII A) т. пл. 123—124°;
(XII B) т. пл. 156—157°

100° (XIII)

(XIV) т. пл. 108—110°

150° или пиперидин

(XV) т. пл. 167—168°

плавлении изомеризуется в 10,14,17-триметил-$\Delta^{9,16}$-кардостерадиен-16-ол-3,15-дион (XV), представляющий собой энольную форму трикетона (XIV). Аналогичное превращение достигается также при действии пи-

перидина. Если реакцию конденсации диенона (I) с дикетоном (XIII) проводить при 120°, то трикетон (XIV) выделить совсем не удается, получается только дикетоенол (XV). Подобные примеры легкой изомеризации циклических *о*-дикетонов в кетоенолы были показаны нами и раньше [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Винил-9-метил-Δ^1-6-окталон (I) (т. кип. 100—103° при 1 мм; n_D^{20} 1,5260) и 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталон (II) (т. кип. 106—107° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5270) были получены по способу, описанному ранее [6]. 1-Метил-Δ^1-циклопентен-5-он (III) (т. кип. 52—53° при 15 мм; n_D^{20} 1,4770) и Δ^1-циклопентенон (XI) (т. пл. 45° при 15 мм; n_D^{20} 1,4700) получены по способу, разработанному в нашей лаборатории [7]. 1,3-Диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дион (XIII) (т., пл. 66—67°) был получен окислением окисью селена 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-она [8].

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III)

6,9 г диенона (I) и 13,8 г свежеперегнанного 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III) нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты при 150° в течение 6 час. Избыточный кетон (11,4 г) отгоняли на водяной бане вначале при 15 мм, а под конец при 2 мм. Густой остаток (8,2 г) смешали с 7 мл петролейного эфира и оставили кристаллизоваться. После 5-часового стояния была выделена первая порция кристаллов в количестве 1,3 г с т. пл. 117—120°. Из маточника на другой день выделили еще два порции кристаллов: 0,65 г с т. пл. 103—108° и 0,2 г с т. пл. 125—141°.

Подобных опытов проведено несколько. Всего из 22,4 г диенона (I) было получено 6,9 г кристаллической смеси изомеров 10,14-диметил-Δ^9-кардостерен-3,15-диона (IV A), (IV B) и (IV C). Из маточника выделялось перегонкой в вакууме 7,2 г исходного диенона (I). Кроме того, получено 5 г некристаллизующегося масла с т. кип. 160—170° при 0,5 мм. Выход кристаллической смеси изомеров составил таким образом 20% от теоретического, считая на весь диенон (I), и 30% на вступивший в реакцию.

Фракционированной кристаллизацией первых и вторых порций кристаллов удалось выделить изомер (IV A) с т. пл. 131—133° в количестве 2,75 г. Из третьей порции выделен изомер (IV B) с т. пл. 155—156° в количестве 0,35 г. По истечении трехмесячного стояния маточников после кристаллизации изомера (IV A) выпали кристаллы изомера (IV C) с т. пл. 127—128° в количестве 0,2 г.

Изомер (IV A), неправильные призмы; т. пл 131—133°

Найдено %: C 79,4; 79,5; H 9,3; 9,1
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Изомер (IV B), неправльные призмы; т. пл. 155—156°

Найдено %: C 79,8; 79,8; H 9,3; 9,25
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7 H 9,1

Изомер (IV C), т. пл. 127—128°

Найдено %: C 78,2; 78,2; H 9,0; 9,1
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7 H 9,1

Изомеризация дикетона (IV A)

Смесь 225 мг дикетона (IV A) с т. пл. 131—133°, 5 мл уксусной кислоты, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 6 мл толуола кипятили с обратным холодильником в течение 9 час. Толуольный слой отделили, нейтрализовали взбалтыванием с 4%-ным раствором едкого натра, фильтровали и растворитель отгоняли в вакууме. Твердый остаток кристаллизовали из 1 мл спирта. Получено 195 мг 10,14-диметил-Δ^8-кардостерен-3,15-диона (IV D) с т. пл. 97—100°. Вторая кристаллизация из петролейного эфира дала чистый продукт с т. пл. 100—100,5°

Найдено %; C 79,5; 79,6; H 9,0; 9,2
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Изомеризация дикетона (IV B)

Изомеризация проводилась аналогично предыдущему. Из 187 мг дикетона (IV B) с т. пл. 155—156° после обычной обработки реакционной смеси и последовательной кристаллизации из петролейного эфира и спирта получено 29 мг дикетона (IV E) с т. пл. 91—93°

Найдено %: C 79,65; 79,7; H 9,3; 9,0
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Проба смешения с дикетоном (IV D) дала сильную депрессию температуры плавления (расплавилась при 80—85°).

Восстановление дикетона (IV A) по Клеммерсену

Смесь 1 г дикетона (IV A) с т. пл. 131—133°, 17 мл уксусной кислоты, 17 мл концентрированной соляной кислоты, 17 мл толуола и 6,5 г амальгамированного цинка кипятили с обратным холодильником 7 час. Толуольный слой отделили, нейтрализовали взбалтыванием с 5%-ным раствором едкого натра, фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Некристаллизующийся остаток растворили в 2 мл петролейного эфира и оставили кристаллизоваться при —70°. Выпавшие кристаллы промыли два раза декантацией петролейным эфиром и высушили в эксикаторе. Получено 0,35 г 10,14-диметил-Δ^8-кардостерен-15-она (V) в виде белых неясно выраженных кристаллов с т. пл. 53—54°

Найдено %: C 84,3; 84,2; H 10,5; 10,4
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,8; H 10,3

Динитрофенилгидразон — оранжевые иглы с т. пл. 193—194° (испр.).

Восстановление дикетона (IV B) по Клеммерсену

Восстановление проводилось аналогично предыдущему. Из 300 мг дикетона (IV B) с т. пл. 155—156° выделено 80 мг кетона (VI) с т. пл. 88—91°. Кристаллизация из 1 мл петролейного эфира (при —70°) дала 55 мг чистого кетона (VI) с т. пл. 94—95°

Найдено %: C 83,3; 83,3; H 10,15; 10,15
$C_{19}H_{28}O$. Вычислено %: C 83,8; H 10,3

Динитрофенилгидразон — оранжевые иглы с т. пл. 191—193°.

Дегидрирование кетона (V)

Смесь 2,5 г кетона (V), 3,3 г 10%-ного палладированного угля и 30 мл сухого бензола нагревали во вращающемся автоклаве в атмосфере азота (начальное давление 25 атм) при 350° в течение 6 час. Реакционную смесь фильтровали и от фильтрата отгоняли бензол в слабом вакууме. Оста-

ток при —70° частично закристаллизовался. Выделено 0,4 г кристаллов с т. пл. 76—86°. После кристаллизации из петролейного эфира получено 0,2 г 1-метил-2-этилфенантрена (VII) с т. пл. 100—102°. Проба смешения с образцом 1-метил-2-этилфенантрена, полученного ранее [1], депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: C 92,8; H 7,1
$C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C 92,7; H 7,3

Углеводород был несколько загрязнен высокоплавкими примесями, что сказалось на последующем окислении его в хинон (VIII), выход которого низок (из 20 мг углеводорода получено 4 мг хинона). Хиноксалин (IX), полученный из хинона, плавился при 110—111° и не дал депрессии с заведомым образцом [1].

Дегидрирование кетона (VI)

Дегидрирование проводилось, как описано в предыдущем опыте, с 1,5 г кетона (VI). После фильтрования и отгонки бензола осталось желтое, не кристаллизующееся даже при —70°, масло; его растворили в 10 мл петролейного эфира и хроматографировали на 10 г окиси алюминия.

Фр. I,	5 мл петролейного эфира;	213 мг, бесцветное масло
Фр. II,	то же	157 мг, желтое масло
Фр. III,	то же	87 мг, кристаллы, пропитанные маслом
Фр. IV—V,	по 5 мл петролейного эфира	72 мг, то же
Фр. VI—VIII,	то же	58 мг, масло

Дальнейшее элюирование смесями петролейного эфира и бензола, а также эфиром и спиртом дало только жидкие фракции. Кристаллизация фракции III—V из петролейного эфира (при —70°) дала 23 мг углеводорода (VII) с т. пл. 94—96°. Проба смешения с образцом 1-метил-2-этилфенантрена депрессии температуры плавления не дала.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III)

4,9 г диенона (II) и 10,9 г свежеперегнанного 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (III) нагревали в стеклянной ампуле в течение 6 час. при 150°. После отгонки избыточного кетона (7,0 г) в вакууме 15 мм на водяной бане остаток начал кристаллизоваться. Прибавили 3 мл спирта и через 2 часа отсосали выпавшие кристаллы (2,0 г) с т. пл. 160—170°. Маточник упарили, отогнали остатки метилциклопентенона (1 г) в вакууме 1 мм, остаток растворили в смеси 4 мл петролейного эфира и 1 мл бензола и оставили на сутки. Выпала вторая порция кристаллов (0,7 г) с т. пл. 160—170°. Из второго маточника после трехдневного стояния выпала третья порция кристаллов (0,15 г) с т. пл. 170—180°. Общий выход кристаллической смеси изомеров 10,14-диметил-Δ^9-кардостерен-2,15-диона (X A), (X B) и (X C) составил 2,85 г, или 38% теоретического, считая на взятый диенон (I).

Фракционированной кристаллизацией из спирта первой и второй порций кристаллов в сочетании с механическим разделением кристаллов были получены: изомер (X A) с т. пл. 184—185° в количестве 1,45 г и изомер (X B) с т. пл. 154—154 5° в количестве 0,42 г. Кристаллизацией третьей порции выделен изомер (X C) с т. пл. 192—193° в количестве 60 мг.

Изомер (X A), т. пл. 184—185° (испр.)

Найдено %: C 79,9; 79,9; H 9,2; 9,2
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Изомер (X В), т. пл. 154—154,5°

Найдено %: C 79,6; H 9,1
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Изомер (X С), т. пл. 192—193° (испр.)

Найдено %: C 79,6; 79,55: H 9,2; 9,1
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Проба смешения изомеров (X A) и (X С) плавится при 160—170°.

Изомеризация дикетона (X A)

Смесь 200 мг дикетона (X A) с т. пл. 184—185°, 6 мл уксусной кислоты, 10 мл соляной кислоты и 6 мл толуола кипятили с обратным холодильником 4 часа. Толуольный слой отделили, нейтрализовали взбалтыванием с 5%-ным раствором едкого кали, фильтровали и растворитель отгоняли в слабом вакууме. Кристаллический остаток перекристаллизовывали из 1,5 мл спирта. Выделено 50 мг исходного дикетона (X A) с т. пл. 182°—183°. Из маточника при медленном испарении растворителя выпала смесь дикетонов (X A) и (X D), которые были разделены механически. Выделено таким образом 16 мг 10,14-диметил-Δ^8- кардостерен-2,15-диона (X D) в виде белых призм с т. пл. 124—125°

Найдено %: C 80,0; 79,7; H 9,0; 9,15
$C_{19}H_{26}O_2$. Вычислено %: C 79,7; H 9,1

Восстановление дикетона (X A) по Клемменсену

Смесь 800 мг дикетона (X A) с т. пл. 184—185°, 10 мл уксусной кислоты, 15 мл соляной кислоты, 6 мл толуола и 4 г амальгамированного цинка кипятили с обратным холодильником 3,5 часа. Толуольный слой отделили, нейтрализовали, отогнали толуол в вакууме и остаток кристаллизовали из 1 мл петролейного эфира (при —70°). Получено 50 мг кетона (VI) с т. пл. 83—86°. Кристаллизация из петролейного эфира повысила т. пл. до 89—91°. Проба смешения с описанным выше образцом кетона (VI) депрессии температуры плавления не дала. Динитрофенилгидразон плавился при 192—194° и также не дал депрессии с описанным выше динитрофенилгидразоном кетона (VI).

Восстановление дикетона (X В) по Клемменсену

Восстановление проводилось аналогично предыдущему. Из 300 мг дикетона (X В) с т. пл. 154—154,5° получено 20 мг кетона (V) с т. пл. 49—51°. Проба смешения с описанным выше образцом этого кетона депрессии температуры плавления не дала. Динитрофенилгидразон плавился при 191—193° и также не дал депрессии с образцом, полученным выше.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с Δ^1-циклопентеноном (XI)

2,5 г диенона (I), 5,7 г свежеперегнанного Δ^1-циклопентенона (XI) нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты при 130° в течение 11 час. После отгонки в вакууме 15 мм не вступившего в реакцию циклопентенона (4,1 г) остаток при прибавлении 5 мл петролейного эфира частично закристаллизовался. Выделено 0,4 г кристаллической смеси изомеров 10-метил-Δ^9-кардостерен-3,15-диона (XII A) и (XII В) с т. пл. 118—125° (11% от теоретического). После двукратной кристаллизации из смеси петролейный эфир — бензол (3 : 1) было выделено 100 мг изомера (XII A) с т. пл. 123—124°.

Найдено %: C 79,2; 79,2; H 8,9; 9,1
$C_{18}H_{24}O_2$. Вычислено %: C 79,4; H 8,9;

Из маточника после отгонки непрореагировавшего диенона (I) (0,5 г) обычным методом выделялось 80 мг кристаллов с т. пл. 135—150°. Двукратная кристаллизация из смеси петролейного эфира и бензола (3 : 1) дала 20 мг изомера (XII B) с т. пл. 156—157°

Найдено %: C 79,4; 79,7; H 8,8; 9,0
$C_{18}H_{24}O_2$. Вычеслено %: C 79,4; H 8,9

Конденсация диенона (I) с Δ^1-циклопентеноном (XI) при 160° приводит к сильному осмолению и выход кристаллических продуктов уменьшается вдвое.

Конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XIII)

Раствор 1,1 г диенона (I) и 0,6 г дикетона (XIII) в 3 мл абсолютного бензола нагревали в стеклянной ампуле в атмосфере углекислоты при 100° в течение 6 час. После отгонки бензола в вакууме остаток разбавили 5 мл эфира и оставили кристаллизоваться при —10°. Через четверо суток выпало значительное количество кристаллов, которые были перекристаллизованы из спирта. Выделено 140 мг тетрациклического трикетона (XIV) в виде желтых игольчатых кристаллов с начальной т. пл. 108—110°; при 112—115° вещество затвердевает и плавится вновь при 167—168°.

Найдено %: C 76,1; 76,3; H 8,3; 8,5
$C_{20}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 76,4; H 8,3

Маточник растворили в петролейном эфире и хроматографировали на окиси алюминия. При элюировании бензолом было выделено 100 мг тетрациклического дикетоенола (XV) в виде бесцветных, хорошо образованных кристаллов с т. пл. 167—168°. Спиртовый раствор вещества дает фиолетовое окрашивание с водно-спиртовым раствором хлорного железа.

Найдено %: C 76,4; 76,6; H 8,3; 8,3
$C_{20}H_{26}O_3$. Вычислено %: C 76,4; H 8,3

Изомеризация трикетона (XIV)

К раствору 70 мг трикетона (XIV) с т. пл. 108—110° в 1,5 мл диоксана прибавили каплю пиперидина. К посветлевшему после 15-минутного стояния раствору прибавили 0,5 мл воды; появившуюся муть удалили каплей спирта. Вскоре начали выпадать бесцветные кристаллы. Получено 60 мг дикетоенола (XV) с т. пл. 167—168°. Проба смешения с вышеописанным образцом дикетоенола депрессии температуры плавления не дала. Если конденсацию диенона (I) с дикетоном (XIII) проводить при 120°, то трикетон (XIV) выделить не удается, получается только дикетоенол (XV).

Конденсация 3,8-диметил-Δ^5-1-гидринданона с этиловым эфиром щавелевой кислоты

3,8-Диметил-Δ^5-1-гидринданон был получен конденсацией дивинила с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном [9], т. кип. 90—92° при 7 мм; n_D^{20} 1,4875. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 11 г измельченного этилата натрия (приготовлен из 3,7 г натрия), заполнили колбу азотом и прибавили раствор 19,5 диэтилоксалата в 80 мл бензола. Смесь нагревали на водяной бане 10 мин., причем этилат натрия полностью перешел в потемневший раствор. Раствор охладили до 20° и при перемешивании по каплям прибавляли 14,6 г 3,8-диметил-Δ^5-1-гидринданона в 40 мл бензола. Смесь разогрелась и почернела. Оставили на 5 час. при 20° и обработали водой. Бензольный слой нейтрализовали взбалтыванием с разбавленной соляной

кислотой, отгоняли растворитель и остаток перегоняли в вакууме. По-
лучено 11,2 г продукта конденсации с т. кип. 142—143° при 1 мм; n
1,5070.

Найдено %: C 68,2; 68,3; H 7,6; 7,6
$C_{15}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 68,15; H 7,6

Попытки отщепления окиси углерода нагреванием со стеклянным
железным порошком при 180—200° не дали результата; продукт возвра-
щался неизмененным, частично же осмолялся.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен полный синтез стероидных дикетонов (IV) и (X) цис-
цис-ряда путем конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-6-окталона (I) и 1-ви-
нил-9-метил-Δ^1-7-окталона (II) с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (III).
При этом в каждом случае были выделены по три изомерных дикетон
(IV) и (X), два из которых, образующиеся в наибольшем количеств
как было доказано, обладают «перевернутой» структурой и отличаютс
между собой пространственным положением заместителей при C_{13} — C_{14}

2. Была также проведена конденсация 1-винил-9-метил-Δ^1-окталона-
(I) с Δ^1-циклопентеноном (XI), причем выделено два изомерных стерои-
ных дикетона (XII).

3. При конденсации 1-винил-9-метил-Δ^1-окталона-6 (I) с 1,3-димети
Δ^1-циклопентен-4,5-дионом (XIII) получен стероидный трикетон (XIV)
с большой легкостью изомеризующийся в дикетоенол (XV).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 901 (1953
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова и
И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5,920 (1953).
3. A. Cohen, J. Cook a. C. Hewett, J. Chem. Soc., 445 (1935).
4. W. Bachmann a. A. Dreiding, J. Am. Chem. Soc. 72, 1323 (1950
5. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ 26, 228 (1952).
6. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Вер-
холетова, С. Н. Ананченко и В. М. Андреев, Изв. АН СССР
ОХН, № 1, 73 (1953).
7. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов
С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, ОХН № 5,889 (1953).
8. И. Н. Назаров и И. В. Торгов, ЖОХ 19, 1766 (1949).
9. И. Н. Назаров и Л. И. Шмонина, ЖОХ 20, 876 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ШИХИЕВ, Д. А. КОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ

Кремнийорганические соединения, содержащие в своем составе кисло-од, например силанолы, общего строения

$$R_3SiOH$$

де R = алкил или арил, представляют большой теоретический интерес. (альнейшее развитие современной органической химии является весьма ерспективным по пути объединения органического и кремнийорганиче-кого синтезов. Авторы настоящей работы поставили перед собой задачу азработать новые синтезы кислородсодержащих кремнийорганических оединений.

В работах Андрианова [1] и других исследователей [2] показано, то кремнийорганические соединения обладают своеобразными свойства-и. Известно, например, что третичные спирты, легко дегидратируясь, ают непредельные углеводороды, в то время как при дегидратации триал-илсиланолов образуется прочный силоксановый димер по схеме:

$$R-SiR_2-OH + HO-SiR_2-R \rightarrow R-SiR_2-O-SiR_2-R + H_2O$$

В настоящем исследовании описан новый синтез кислородсодержащих ремнийорганических соединений на основе взаимодействия простых иниловых эфиров и силанолов. В ходе этих исследований нами установ-лено, что взаимодействие винилалкиловых эфиров с триалкилсиланолами ротекает аналогично соответствующей реакции с органическими тре-ичными спиртами и может быть представлено следующей схемой:

$$R_3SiOH + CH_2{=}CHOR' \rightarrow CH_3-CH\begin{cases}OR'\\OSi(R)_3\end{cases}$$

ами изучались способы получения следующих ацеталей:

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\\OSi(C_2H_5)_3\end{cases} \quad \text{и} \quad CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\text{-изо}\\OSi(C_2H_5)_3\end{cases}$$

Присоединение триалкилсиланолов к простым виниловым эфирам овольно легко протекает в присутствии следов 30%-ной соляной кислоты

по методике, достаточно разработанной на примере синтеза ацеталей органических спиртов [3]. В итоге указанных исследований нами получены и охарактеризованы несимметричные бутилтриэтил- и изобутилтриэтилсиланацетали. Строение полученных кремнийорганических ацеталей доказано их гидролизом, который протекает по схеме:

$$CH_3-CH\begin{cases}OR'\\OSi(C_2H_5)_3\end{cases}+HOH\rightarrow R'OH+CH_3C\begin{cases}O\\H\end{cases}+(C_2H_5)_3SiOH$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез бутилтриэтилсиланацеталя

$$CH_2{=}CHOC_4H_9+(C_2H_5)_3SiOH\rightarrow CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\\OSi(C_2H_5)_3\end{cases}$$

К смеси 33 г (0,25 г-мол) триэтилсиланола с т. кип. 80° (30 мм); d_4^{20} 0,8652; n_D^{20} 1,4332 и 25 г (0,25 г-мол) винилбутилового эфира с т. кип. 93—94° d_4^{20} 0,7790; n_D^{20} 1,4020 при комнатной температуре добавлялось 0,02 мл 30%-ной соляной кислоты; температура реакционной смеси поднялась до 48°. Через час содержимое колбы нагревалось на водяной бане с обратным холодильником при температуре 80—93° в течение часа, после чего колба с реакционной смесью была оставлена стоять на ночь. На следующий день реакционная смесь нейтрализовалась и сушилась поташом. После этого поташ отфильтровывался и фильтрат подвергался перегонке при атмосферном давлении. Приводим данные разгонки:

Фр. I, т. кип. до 213°; 8 г
Фр. II, т. кип. 214—216°; 14 г; n_D^{20} 1,4258
Фр. III, т. кип. 217—218°; 22 г; n_D^{20} 1,4274
Остаток 4 г

После разгонки фракции (II) и (III) объединялись и подвергались повторной перегонке. При этом получено 32 г продукта, кипящего при 82—85° (9 мм). Выход составляет 55,17% от теоретического, считая на взятый винилбутиловый эфир. Продукт с т. кип. 82—85° (9 мм) имел следующие константы: d_4^{20} 0,8574; n_D^{20} 1,4271; найдено *MR* 69,49; вычислено для $C_{12}H_{28}SiO_2$ *MR* 69,85.

	Найдено %:	C 62,49; 62,60;	Si 11,74; 11,88;	H 12,20, 12,25
$C_{12}H_{28}SiO_2$.	Вычислено %:	C 62,06;	Si 12,09;	H 12,07

Из полученных данных следует, что вещество с т. кип. 82—83° (9 мм) представляет собой бутилтриэтилсиланацеталь; маслянистая, прозрачная жидкость с эфирным запахом. При хранении не изменяется.

2. Гидролиз бутилтриэтилсиланацеталя

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_4H_9\\OSi(C_2H_5)_3\end{cases}+HOH\rightarrow C_4H_9OH+CH_3-C\begin{cases}O\\H\end{cases}+(C_2H_5)_3SiOH$$

Для определения процентного содержания ацетальдегида в продуктах гидролиза несимметричном кремниевом ацетале был применен бисульфитный метод. Гидролиз ацеталя при нагревании с 2%-ной серной кислотой в течение 12 час. при температуре 60° протекает плохо. Поэтому в дальнейшем гидролиз производился в присутствии 5%-ной серной кислоты на кипящей водяной бане.

0,3213 г ацеталя с 50 мл 5%-ной серной кислоты нагревались в запаянной трубке в течение 6 час. Содержимое ампулы переносилось в мерную колбу на 200 мл и объем доводился до метки дестиллированной водой. Бисульфитным методом найдено 86,39% ацетальдегида от теоретического. Параллельный опыт с навеской 0,4391 г, проведенный по указанной методике, привел к содержанию ацетальдегида в 84,28% от теоретического. К концу гидролиза на поверхность раствора всплыл маслянистый слой, который, повидимому, является одним из продуктов гидролиза ацеталя. Данные гидролиза показывают, что вещество с т. кип. 82—83° (9 мм) является бутилтриэтилсиланацеталем. Вместе с тем, следует указать, что описанные условия гидролиза не дают количественных результатов.

3. Синтез изобутилтриэтилсиланацеталя

$$CH_2{=}CHOC_4H_9\ (\text{изо}) + (C_2H_5)_3SiOH \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OC_4H_9\ (\text{изо}) \\ OSi(C_2H_5)_3 \end{cases}$$

Синтез проводился в условиях, аналогичных предыдущим опытам. Смесь 33 г (0,25 г-мол) триэтилсиланола и 25 г (0,25 г-мол.) винилизобутилового эфира с т. кип. 83° (n_D^{20} 1,3986; d_4^{20} 0,7680) помещалась в 150-мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и механической мешалкой. При постоянном перемешивании к смеси при комнатной температуре добавлялось 0,02 мл 30%-ной соляной кислоты. При этом температура реакционной смеси поднялась до 45°. Затем перемешивание продолжалось еще 1,5 часа при нагревании до 84°, после чего смесь оставлена стоять на ночь. На следующий день содержимое колбы сушилось прокаленным поташом и подвергалось перегонке, в процессе которой были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 209°; 13 г
Фр. II, т. кип. 210—215°; 38 г
Остаток 4 г

Фракция (II) повторно подвергалась перегонке, при этом получено 30 г продукта, кипящего при температуре 75—76° (7 мм). Выход составляет 51,72% от теоретического, считая на взятый винилизобутиловый эфир.

Следует отметить, что после повторной перегонки на дне колбы каждый раз остается жидкость, не перегоняющаяся в указанных условиях; при более высокой температуре указанные продукты подвергаются разложению. Приводим константы продукта с т. кип. 75—76° (7 мм): d_4^{20} 0,8530; n_D^{20} 1,4252; найдено MR 69,58; вычислено для $C_{12}H_{28}SiO_2$ MR 69,85.

Найдено %: C 62,14; 61,97; Si 12,31; 12,10; H 12,70; 12,48
$C_{12}H_{28}SiO_2$. Вычислено %: C 62,06; Si 12,09; H 12,07

Из приведенных данных видно, что полученное вещество с т. кип. 75—76° (7 мм) является изобутилтриэтилсиланацеталем, который представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с эфирным запахом.

В заключение необходимо указать, что кремнийорганические ацетали являются сравнительно стойкими продуктами. Бутилтриэтилсиланацеталь, повидимому, более стоек, чем изобутилпроизводный.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что триэтилсиланол конденсируется с винилбутиловым и винилизобутиловым эфирами в условиях, аналогичных соответствующим синтезам с органическими спиртами.

2. Впервые синтезированы и описаны несимметричные бутил- и изобутилтриэтилсиланацетали.

3. Предложенный способ может являться общим для получения различных кремнийорганических ацеталей, исходя из винилалкиловых эфиров и триалкилсиланолов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов и М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, М., 1949, стр. 21.
2. Б. Н. Долгов, Химиия кремнийорганических соединений, М.—Л., 1933.
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, И. Е. НЕЙМАРК, И. У. НУМАНОВ
и Р. Ю. ШЕЙНФАЙН

ВЛИЯНИЕ ПРЕССОВАНИЯ НА ХАРАКТЕР ПОРИСТОСТИ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИЛИКАГЕЛЯ

Как было показано ранее [1, 2], характер пористости силикагеля оказывает большое влияние на его активность и избирательность действия в реакции парофазного гидролиза хлорбензола. Если наряду с большим объемом тонких пор силикагель обладает также достаточным объемом переходных пор, по которым реагирующие вещества и продукты реакции от них транспортируются к активным центрам, то на таком катализаторе не наблюдается диффузионного торможения. Наоборот, если объем переходных пор недостаточен и внутренняя поверхность мало доступна, наблюдается диффузионное торможение процесса. Естественно предположить, что, подвергая силикагель высокому давлению, мы изменяем его удельную поверхность и характер пористости; при этом должны измениться также его адсорбционные и каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменение характера пористости силикагелей, спрессованных под различным давлением

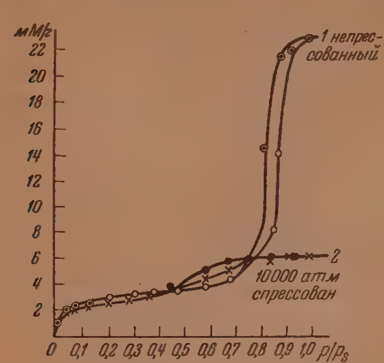
Образцы силикагелей прессовались в медных ампулах длиной в 50 мм, наружным диаметром в 10 мм и внутренним — в 9,6 мм. С целью равномерного распределения давления по всей ампуле последняя обертывалась свинцовой фольгой. Хорошо измельченный силикагель плотно набивался в ампулку; последняя закрывалась крышкой и подвергалась прессованию в мультипликаторе, описанном ранее [3].

Структурная характеристика образцов силикагеля до и после прессования при различных давлениях

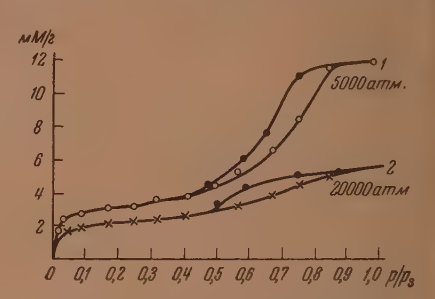
На (фиг. 1 и 2) изображены изотермы сорбции паров метилового спирта на силикагелях до и после прессования. Из табл. 1 следует, что при давлении в 5000 атм предельный сорбционный объем пор крупнопористого образца уменьшается значительно сильнее, чем мелкопористого. При давлении в 10 000 атм он уменьшается гораздо слабее, а при 20 000 атм почти не изменяется. Наиболее сильное уменьшение предельного сорбционного объема пор у мелкопористого силикагеля наблюдается при давлении до 10 000 атм, а не до 5000 атм, как у крупнопористого. Следовательно, уменьшение предельного сорбционного объема пор под влиянием давления легче достигается в крупнопористом силикагеле, обладающем большим объемом переходных пор. В соответствии с этим удельная поверхность крупнопористого образца при давлении в 5000 атм не изменилась, хотя предельный сорбционный объем пор при этом сильно снизился. Наоборот, при переходе от давления в 10 000 атм к давлению в 20 000 атм, когда предельный сорбционный объем пор уже незначительно уменьшился, наблюдается заметное уменьшение величины удельной поверхности. Таким образом, при механическом воздействии

в первую очередь разрушаются переходные поры, тогда как при термическом — мелкие поры [2].

Из табл. 1 видно также, что хотя предельный сорбционный объем пор крупнопористого образца достигал 0,80 мл/г, а мелкопористого — только 0,34 мл/г, после прессования при 10 000 атм предельные сорбционные объемы пор их выравнялись и соста-



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта крупнопористым силикагелем; *1* —не спрессованным; *2* — спрессованным при 10 000 атм



Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта крупнопористым силикагелем: *1* —спрессованным при 5000 атм; *2* — спрессованным при 20 000 атм

Таблица 1

Структурная характеристика 8 образцов силикагеля, не спрессованных и спрессованных при различных давлениях

Образцы силикагеля	Крупнопористый				Мелкопористый			
	не спрессованный	спрессованный при			не спрессованный	спрессованный при		
		5000 атм	10000 атм	20 000 атм		5 000 атм	10 000 атм	20 000 атм
Предельный сорбционный объем пор (сумма объемов микро- и переходных пор) в мл/г	0,80	0,38	0,21	0,19	0,34	0,29	0,19	0,19
Удельная поверхность в м²/г	350	350	310	260	680	—	290	290

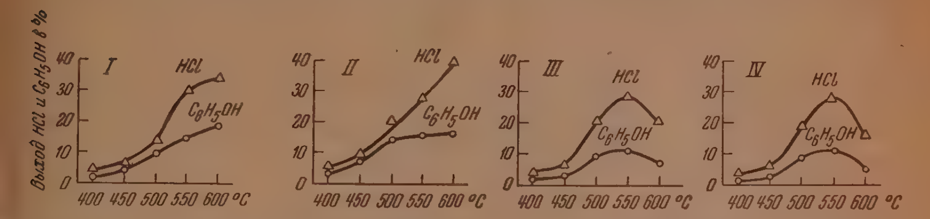
вляли 0,19—0,21 мл/г и при повышении давления до 20 000 атм более почти не снижались. Повидимому, уже при 10 000 атм достигается предел сжатия силикагеля. Изотерма сорбции силикагеля, спрессованного при 5000 атм, имеет значительный гистерезис, т. е. часть переходных пор сохраняется (фиг. 2, кривая *1*). Наоборот, изотермы сорбции на образцах, спрессованных при 10 000 и 20 000 атм, имеют незначительный гистеризис и почти совпадают (фиг. 1 и 2, кривая *2*). Следовательно, под таким давлением переходные поры почти полностью разрушаются.

Условия каталитических опытов и метод анализа

Реакция проводилась в динамической системе. Вода и хлорбензол подавались из двух автоматически регулируемых бюреток [4] в обогреваемую до 250° кварцевую колбочку с отводной трубкой, служившей пароперегревателем, а затем — в реакционную трубку на катализатор. Отношение воды к хлорбензолу во всех опытах было близко к единице. Объем катализатора 10 мл. Каждый опыт длился 90 мин. За это время пропускалось 4 мл хлорбензола и 5 мл воды. Все образцы силикагеля промотировались хлорной медью (2%). Регенерация катализатора проводилась 2-часовой обработкой воздухом при 500° после опытов при 500, 550 и 600°. Продукты реакции анализировались на содержание фенола и соляной кислоты.

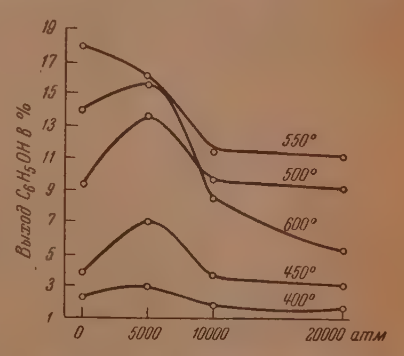
Сравнительная активность, производительность и специфичность образцов силикагеля, спрессованных при различных давлениях

Из фиг. 3 и и 4 видно, что удельная активность крупнопористого силикагеля, отнесенная к единице объема, т. е его производительность, зависит от температуры реакции и от давления, при котором он прессовался.



Фиг. 3. Гидролиз хлорбензола в присутствии образцов крупнопористого силикагеля, не спрессованного и спрессованных при различных давлениях: *I* — не спрессованный; *II* — спрессованный при 5000 атм; *III* — спрессованный при 10 000 атм; *IV* — спрессованный при 20 000 атм

Производительность образца после прессования при 5000 атм выше, чем не спрессованного при всех температурах, от 400 до 550°. Производительность образца, спрессованного при 10 000 атм, приблизительно равна, а спрессованного при 20 000 атм — несколько ниже, чем исходного — не спрессованного. Удельный объем силикагеля после прессования при 20 000 атм уменьшился приблизительно в 1,5 раза. Следовательно, удельная активность спрессованного силикагеля, отнесенная к единице веса, ниже активности не спрессованного.



Фиг. 4. Выход фенола в присутствии образцов крупнопористого силикагеля — не спрессованного и спрессованных при различных давлениях

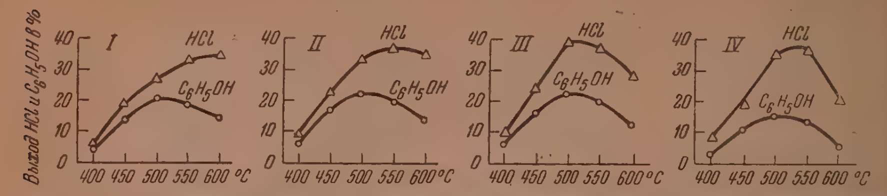
В меньшей степени возросла после прессования при 5000 атм производительность мелкопористого силикагеля и еще больше снизилась его удельная активность (фиг. 5 и 6). Особенно большое влияние прессования под давлением в 20 000 атм наблюдалось нами при работе с мелкопористым силикагелем С-1. Не только удельная активность, но и производительность этого катализатора после прессования была ниже, чем у не спрессованного (табл. 2).

Таблица 2

Производительность и специфичность не спрессованного и спрессованного образцов силикагеля С-1

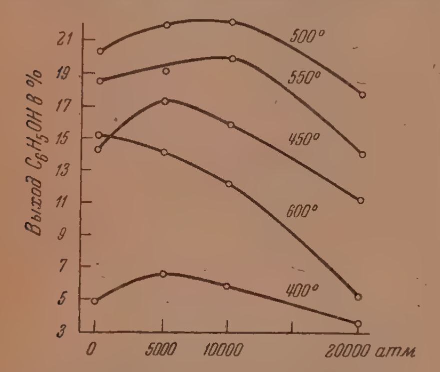
Не спрессованный				Спрессованный			
Температура в °С	Выход в %		$\frac{HCl}{C_6H_5OH}$	Температура в °С	Выход в %		$\frac{HCl}{C_6H_5OH}$
	C_6H_5OH	HCl			C_6H_5OH	HCl	
450	7,3	8,1	1,1	400	2,9	4,0	1,4
500	15,7	16,2	1,0	450	6,2	8,9	1,5
550	29,1	31,4	1,1	500	8,4	11,6	1,4
600	36,6	42,9	1,1	550	16,1	21,9	1,4
650	38,4	53,0	1,4	600	21,0	31,8	1,5

Избирательность действия образцов, спрессованных при 5000 атм, мало отличается от избирательности действия образцов не спрессованных. Избирательность действия образцов, спрессованных при 10 000 и 20 000 атм,

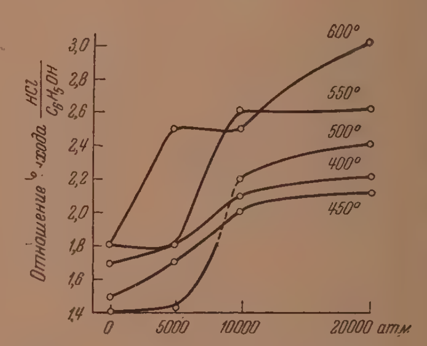


Фиг. 5. Гидролиз хлорбензола в присутствии образцов мелкопористого силикагеля не спрессованного и спрессованных при различных давлениях: *I* — не спрессованный; *II* — спрессованный при 5000 атм; *III* — спрессованный при 10 000 амт; *IV* — спрессованный при 20 000 атм

ниже, чем у не спрессованного образца (фиг. 7 и 8). Чем сильнее сжат образец, тем ниже температура, при которой появляются побочные процессы. Чем выше температура, тем сильнее течение побочных процессов



Фиг. 6. Выход фенола в присутствии образцов мелкопористого силикагеля, не спрессованного и спрессованных при различных давлениях



Фиг. 7. Отношение выхода HCl к выходу C_6H_5OH в присутствии образцов крупнопористого силикагеля, не спрессованного и спрессованных при различных давлениях

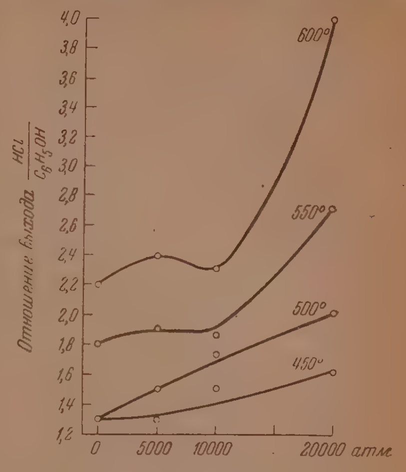
на спрессованных образцах силикагеля, тем больше выход кислоты по сравнению с выходом фенола.

Эти результаты вполне согласуются с изменением плотности и характера пористости силикагеля при прессовании. С одной стороны, с увеличением давления возрастает плотность образца. Поэтому производительность образца, спрессованного под давлением в 5000 атм, больше производительности исходного. С другой стороны, чем выше давление, под которым спрессован силикагель, тем менее доступна его активная поверхность, тем быстрее она зауглероживается и тем сильнее побочные процессы. Поэтому производительность образца, спрессованного при 20 000 атм, ниже производительности не спрессованного образца.

Влияние прессования на хроматографическую активность силикагеля

Измельченный силикагель фракционировался пропусканием через сито и отбиралась фракция в 100—200 отверстий на квадратный дюйм, которая затем сушилась в течение 5—6 час. при 150°. Приготовленный силикагель плотно набивался в стеклянную трубку диаметром в 10 мм и длиной

в 500 мм, снабженную рубашкой, служившей термостатом. Искуственно приготовленная смесь бензол — н. гептан имела показатель преломления n_D^{20} 1,3980; содержание гептана в ней составляло 90% объемн., а бензола 10% объемн. 20 мл этой смеси были пропущены через колонку с силикагелем со скоростью приблизительно в 0,8 мл/мин. и собраны в приемнике. Периодически определялось наличие в проходившей жидкости бензола при помощи формолитовой реакции. Появление оранжевой окраски в пробе указывало на начало прохождения бензола и полное насыщение им сорбента.



Фиг. 8. Отношение выхода HCl к выходу C_6H_5OH в присутствии образцов мелкопористого силикагеля — не спрессованного и спрессованных при различных давлениях

Хроматографическая активность (a), выраженная в мл/г, вычислялась [5] по формуле: $a = \frac{b \cdot c \cdot 100}{m \cdot d}$, где b — содержание бензола в исходной смеси в объемн. %; c — количество миллилитров выделившегося чистого гептана в процессе хроматографирования; d — содержание гептана в исходной смеси в объемн. %; m — вес силикагеля в граммах.

До положительной реакции с формалином израсходовано 6 капель, т. е. 0,3 мл жидкости. Следовательно, выделено хроматографически всего 8,7 мл чистого гептана; хроматогра-

Таблица 3

Хроматографическая активность исходного силикагеля (вес 10,0 г)

Время в мин.	Температура водяной рубашки в °C	Объем полученного чистого н.гептана в мл	Скорость вытеснения н.гептана в каплях/сек.	Число капель жидкости до появления положительной реакции с формалином
3	+2	1,0	3,4	—2
11	+2	3,0	4,0	—1
19	+2	5,0	4,0	—1
29	+2	7,0	4,0	—2
39	+2	8,4	4,0	+2
Всего 39	Средняя +2	Всего 8,7	Средняя 4,0	Всего 6

Таблица 4

Хроматографическая активность силикагеля, спрессованного при 20 000 атм (вес 11,7 г)

Время в мин.	Температура водяной рубашки в °C	Объем полученного чистого н.гептана в мл	Скорость вытеснения н.гептана в каплях/сек.	Число капель жидкости до появления положительной реакции с формалином
10	+2	2,0	4,0	—2
20	+2	4,0	4,0	—2
30	+2	6,0	4,0	—2
36	+2	7,1	4,0	+2
Всего 36	Средняя +2	Всего 7,4	Средняя 4,0	Всего 6

фическая активность неспрессованного образца силикагеля равна 9,7 мл/г (табл. 3 и 4). Хроматографическая активность силикагеля, спрессованного при 20 000 атм равна 7,3 мл/г, т. е. она приблизительно на 25% ниже его активности в не спрессованном виде. Несомненно, это объясняется тем, что в процессе прессования силикагеля изменился характер его пористости и величина удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние давлений до 20 000 атм на изменение характера пористости, адсорбционной активности и каталитических свойств силикагелей.

2. Показано, что наиболее сильное уменьшение (на 50%) предельного сорбционного объема пор (сумма объемов микро- и переходных пор) крупнопористого силикагеля наблюдается при 5000 атм; величина его удельной поверхности при этом не изменилась. Наиболее сильное уменьшение предельного сорбционного объема пор микропористого силикагеля наблюдается при его прессовании под давлением в 10 000 атм. Следовательно, уменьшение предельного сорбционного объема пор крупнопористого силикагеля достигается при более низком давлении. Это объясняется тем, что крупнопористый силикагель, в отличие от мелкопористого, обладает большим объемом переходных пор. Таким образом, при механическом воздействии, в первую очередь, разрушаются переходные поры, тогда как при термическом — тонкие поры. В общем, предельный сорбционный объем крупнопористого силикагеля, спрессованного при 5000—10 000 атм, почти не отличается от предельного сорбционного объема пор мелкопористого силикагеля, т. е. крупнопористый силикагель под давлением превращается в мелкопористый. При дальнейшем повышении давления до 20 000 атм предельный сорбционный объем пор образцов крупно- и мелкопористого силикагеля остается почти таким же, как у спрессованного при 10 000 атм.

3. Удельная поверхность крупнопористого силикагеля после прессования при 20 000 атм уменьшилась с 350 м²/г до 260 м²/г, т. е. на 26%, а мелкопористого — с 680 м²/г до 290 м²/г, т. е. на 57%.

4. Производительность образцов, спрессованных при 5000 атм, выше, а спрессованных при 20 000 атм — ниже, чем не спрессованного образца. Удельная активность спрессованных образцов силикагелей снижается тем сильнее, чем выше давление, под которым они прессовались.

5. Избирательность действия образцов, спрессованных при 5000 атм, мало отличается от избирательности не спрессованного образца, а спрессованные при более высоких давлениях образцы обладают резко сниженной избирательностью. Возможно, что образцы, подвергнутые более высокому давлению, т. е. с наиболее разрушенной структурой пористости, также легче спекаются и таким образом дезактивируются.

6. Показано, что хроматографическая активность силикагеля, спрессованного при 20 000 атм, приблизительно на 25% ниже активности не спрессованного.

Поступило
13.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, ЖФХ, **23**, 595 (1949).
2. Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 521 (1950).
3. Л. Ф. Верещагин, Л. Х. Фрейдлин, А. М. Рубинштейн, И. У. Нуманов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 809 (1951).
4. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 2, 244 (1950).
5. Е. М. Михайлова и Б. А. Казанский, Адсорбционный и хроматографический метод разделения углеводородов, Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, 1952, стр. 155.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 5

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 62 [1]. О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КИСЛЫХ ЭФИРОВ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Проведенное нами [2] исследование поликонденсации гексаметиленгликоля с себациновой кислотой показало, что в начале реакции образуется низкомолекулярный полиэфир (с молекулярным весом до 800), который далее превращается в высокомолекулярный полиэфир, являясь таким образом исходным материалом для построения последнего. Низкомолекулярный полиэфир, вероятно, представлял смесь следующих соединений: $HO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COOH$; $HOOC(CH_2)_8COO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COOH$; $HO(CH_2)_6OOC(CH_2)_8COO(CH_2)_6OH$; $H[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_2OH$ и т. д., вплоть до тримера: $H[O(CH_2)_6OOC(CH_2)_8CO]_3OH$.

Для правильного понимания роли и механизма отдельных элементарных реакций в процессе полиэтерификации возникла необходимость изучить превращения всех этих продуктов самих по себе и затем в их взаимодействии друг с другом. С этой целью мы исследовали поведение в условиях поликонденсации средних эфиров гликолей и дикарбоновых кислот на примере ди-(β-оксиэтил)-себацината и нашли, что он способен давать в этих условиях полиэфир [3]. Неменьший интерес представляло изучение поведения кислых эфиров гликолей и дикарбоновых кислот типа: $HOOCRCOOR^1OOCRCOOH$, поскольку такие эфиры являются возможными промежуточными продуктами поликонденсации на первых этапах процесса, и знание путей их дальнейшего превращения весьма существенно для понимания всего процесса в целом.

С этой целью нами были синтезированы два кислых гликолевых эфира адипиновой кислоты; из адипиновой кислоты и этиленгликоля: $HOOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COOH$ — диадипинат этиленгликоля, и из адипиновой кислоты и эйкозандиола: $HOOC(CH_2)_4COO(CH_2)_{20}OOC(CH_2)_4COOH$ — диадипинат эйкозандиола. Диадипинаты гликолей получались при нагревании адипиновой кислоты с гликолем, взятыми в соотношении 10 : 1, в присутствии небольшого количества камфарсульфокислоты. Продукт реакции экстрагировался бензолом и осаждался петролейным эфиром. Диадипинат этиленгликоля представлял белое вещество, плавившееся при 80°, а диадипинат эйкозандиола представлял белое вещество, плавившееся при 83°. Плученный диадипинат этиленгликоля был подвергнут поликонденсации в обычных условиях [4] в конденсационных пробирках при 200° в вакууме 1—2 мм рт. ст. В таблице приведены полученные данные.

Таблица

Продолжит. нагревания в час.	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора диадипината этиленгликоля в бензоле	Молекулярный вес по вязкости
1	0,034	1257
2	0,034	1257
3	0,035	1294
6	0,039	1440
9	0,039	1440

Таким образом, несомненно, что диадипинат этиленгликоля способен к поликонденсации с образованием низкомолекулярного полиэфира. Диадипинат эйкозандиола после нагревания в течение 11 час. в тех же условиях образовал полиэфир с молекулярным весом 1420, т. е. существенной разницы по сравнению с диадипинатом этиленгликоля не наблюдалось. Это вполне понятно, так как поликонденсация кислых эфиров гликолей должна протекать как реакция ацидолиза, являющаяся одним из случаев переэтерификации, и в обоих случаях должна приводить к выделению одного и того же продукта, а именно, адипиновой кислоты, в соответствии с уравнением:

$$x\,HOOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COOH \rightarrow (x-1)\,HOOC(CH_2)_4COOH + \\ + HOOC(CH_2)_4CO[O(CH_2)_2OOC(CH_2)_4CO]_xOH$$

Элементарной реакцией в этом случае является реакция ацидолиза, т. е. реакция расщепления сложноэфирной связи под действием кислотной карбоксильной группы, сопровождающаяся переходом кислотного гидроксила от одного кислотного остатка к другому, как это показано на следующей реакции, изображающей первый этап взаимодействия двух молекул диадипината этиленгликоля:

$$HOOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4CO\,|\,OH + HOOC(CH_2)_4\,CO\,|\,O(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COOH \rightarrow \\ \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH + HOOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_4COOH$$

Интересно отметить, что возможность поликонденсации с выделением адипиновой кислоты давно рассматривалась одним из нас совместно с Голубевым [5], как весьма вероятная, и данная работа полностью подтвердила это предположение, показав на опыте возможность поликонденсации кислых эфиров гликолей и образования полиэфиров за счет выделения дикарбоновой кислоты.

Если сравнить поликонденсацию кислых гликолевых эфиров дикарбоновых кислот с поликонденсацией дигликолевых эфиров дикарбоновых кислот, то бросается в глаза большая скорость реакции поликонденсации во втором случае и образование полиэфиров большего молекулярного веса. Это различие, очевидно, следует поставить в зависимость от летучести отщепляющегося при реакции вещества. Поскольку летучесть адипиновой кислоты сравнительно невелика, то и скорость реакции поликонденсации диадипината гликоля, так же как и молекулярный вес образующегося полиэфира, оказываются небольшими.

Результаты исследования элементарных реакций процесса полиэтерификации позволяют нам сделать вывод, что этот процесс протекает гораздо сложнее, чем это до сих пор представлялось. Необходимо допустить, что рост цепи макромолекулы полиэфира происходит в результате реакций трех типов, а именно: 1) за счет реакции прямой этерификации в результате взаимодействия концевых гидроксильных и карбоксильных групп исходных веществ и растущих макромолекул; 2) за счет реакции переэтерификации гликолевых эфиров, образовавшихся на различной стадии процесса и реагирующих друг с другом путем реакции алкоголиза; 3) за счет реакции переэтерификации кислых эфиров дикарбоновых кислот, образовавшихся на различной стадии процесса и реагирующих друг с другом путем реакции ацидолиза. Повидимому, роль первых двух реакций приблизительно одинакова и этим можно объяснить тот давно известный факт, что избыток гликоля весьма полезен в реакции полиэтерификации [6]. Третьей реакции — эфиролизу — следует отвести менее существенную роль, чем первым двум, однако совсем сбрасывать ее со счета нельзя, так как в определенных условиях ее значение может сильно воз-

расти. Для пояснения сказанного мы приводим ниже схему реакций, имеющих место в процессе полиэтерификации и в той или иной мере определяющих рост макромолекулы полиэфира.

Схема синтетических реакций процесса полиэтерификации

I этап: взаимодействие исходных веществ с образованием трех типов продуктов, отличающихся природой своих концевых групп:

$$x\,HOOCRCOOH + x\,HOR^1OH \rightarrow \begin{cases} H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH \\ H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH \\ HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{n}OH \end{cases}$$

где м, н, $n = 1, 2, 3$.

II этап: взаимодействие образовавшихся на первой стадии низкомолекулярных полиэфиров друг с другом по механизму прямой этерификации (а), по механизму алкоголиза (б) и по механизму ацидолиза (в):

а) 1. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH + H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH \rightarrow H(OR^1OOCRCO)_{2\text{м}}OH + H_2O$

2. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH + HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{n}OH \rightarrow H_2O +$
$+ H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}+n+1}OH$

3. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH + H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH \rightarrow H_2O + H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}+\text{н}}OR^1OH$

4. $HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{n}OH + H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH \rightarrow H_2O +$
$+ HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{\text{м}+n}OH$

б) 1. $HO(OCRCOOR^1O)_{\text{м}}H + H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH \rightarrow HOR^1OH +$
$+ HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{2\text{м}-1}OH$

2. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH + H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH \rightarrow HOR^1OH +$
$+ H(OR^1OOCRCO)_{2\text{н}}OR^1OH$

3. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{н}}OR^1OH + H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH \rightarrow HOR^1OH +$
$+ H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}+\text{н}}OH$

в) 1. $H(OR^1OOCRCO)_{\text{м}}OH + HO(OCRCOOR^1O)_{\text{м}}H \rightarrow HOOCRCOOH +$
$+ H(OR^1OOCRCO)_{2\text{м}-1}OR^1OH$

2. $HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{n}OH + HOOCRCO(OR^1OOCRCO)_{n}OH \rightarrow$
$+ HOOCRCO(OR^1OOC(RCO)_{2n}OH + HOOCRCOOH$

В этой схеме сознательно опущены деструктивные реакции гидролиза, ацидолиза, алкоголиза и другие, которые, как это было установлено одним из нас, совместно с Замятиной [7], Рафиковым [8], Голубевым [9], Колесниковым [10], Виноградовой [11] и Челноковой [12], играют громадную роль в процессе поликонденсации, определяя молекулярный вес и фракционное распределение по молекулярным весам получаемых полимеров, так как соответствующие схемы были опубликованы ранее и подробно обсуждены. Здесь же мы сосредоточили свое внимание на синтетических реакциях, которые ранее предполагались более простыми и оказались в результате данного исследования весьма сложными.

В заключение следует обратить внимание на то обстоятельство, что реакции алкоголиза и ацидолиза, которые ранее рассматривались лишь как деструктивные превращения, приводящие к понижению молекулярного веса полимера, теперь должны быть отнесены также и к числу синтетических, при помощи которых может быть увеличен молекулярный вес

полимера. Повидимому, роль того или иного химического процесса (будет ли он синтетическим или деструктивным) зависит не от его химической природы, а от того, насколько легко может быть удален от сферы реакции продукт, образующийся в результате этото процесса. Если этот продукт легко удаляется, то процесс будет синтетическим, в противном случае мы будем иметь дело с деструктивным процессом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диадипинат этиленгликоля. В колбу помещают 354 г адипиновой кислоты, 15 г этиленгликоля и, прибавив несколько кристалликов камфарсульфокислоты, нагревают на бане со сплавом Вуда. Нагревание продолжают в течение 10 час., поддерживая температуру в пределах 160—170° так, чтобы вся реакционная масса представляла гомогенный расплав. Расплавленную массу выливают в ступку и после охлаждения измельчают в мелкий порошок, который помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, и экстрагируют сухим бензолом. Бензольный раствор отделяют от избыточной адипиновой кислоты, фильтруют и к охлажденному бензольному раствору добавляют равный объем петролейного эфира. Выпавший в осадок диадипинат этиленгликоля сушат на воздухе Диадипинат этиленгликоля представляет белый порошок, плавящийся при 80°. Выход 47 г, или 61% от теоретического.

Найдено %: C 52,87; 52,66; H 6,98; 6.98
$C_{14}H_{22}O_8$. Вычислено %: C 52,83; H 6,91

Кислотное число найдено 343; вычислено для $C_{12}H_{20}O_4(COOH)_2$ кислотное число 351.

Диадипинат эйкозандиола. 15,5 г экозандиола и 69,6 г адипиновой кислоты нагревают с добавлением небольшого количества камфарсульфокислоты в течение 10 час. при 170°. Дальнейшая обработка и очистка производятся так же, как и в случае диадипината этиленгликоля. Диадипинат эйкозандиола представляет белый порошок, плавящийся при 83°. Выход 12 г, или 44,2% от теоретического

Найдено %: C 66,83; 66,81; H 10,12; 10,12
$C_{32}H_{58}O_8$. Вычислено %: C 67,39; H 10,17

Кислотное число найдено 203; вычислено для $C_{30}H_{56}O_4(COOH)_2$ кислотное число 196.

ВЫВОДЫ

1. Исследована поликонденсация кислых гликолевых эфиров адипиновой кислоты: диадипината этиленгликоля и диадипината эйкозандиола.
2. Показано, что кислые эфиры гликолей способны к поликонденсации и образуют полиэфиры.
3. Показано, что в процессе полиэтерификации рост цепи полиэфира происходит не только за счет взаимодействия концевых групп при помощи реакции прямой этерификации, но и за счет процесса переэтерификации, путем реакций алкоголиза и ацидолиза.
4. Предложена схема синтетических реакций процесса полиэтерификации.
5. Получены кислые эфиры адипиновой кислоты: диадипинат этиленгликоля и диадипинат эйкозандиола.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
5.XI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Изв. АН ССР, ОХН, № 2, (1953).
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 537 (1953).
4. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 239.
5. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 188 (1946).
6. G. C. Cowan, D. H. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. 66, 84 (1944).
7. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
8. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 642 (1948).
9. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 185 (1946).
10. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. С. Колесников, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 22.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 756 (1951).
12. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер, ДАН 82, 589 (1952).

СОДЕРЖАНИЕ

Т-07352 Подписано к печати 19. X 1953 г. Тираж 3750 экз. Заказ 1547
Формат бум. 70×108$^1/_{16}$ Бум. л. 6 Печ. л. 16,44 + 2 вклейки Уч.-изд. л. 17,6

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 16 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 1954 год

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Астрономический журнал	6	54
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал физической химии	12	216
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	30
Зоологический журнал	6	135
Известия Академии наук, Отделение литературы и языка	6	54
Известия АН СССР, Отделение химических наук	6	96
Известия АН СССР, Отделение технических наук	12	180
Известия АН СССР, серия биологическая	6	72
Известия АН СССР, серия географическая	6	54
Известия АН СССР, серия геологическая	6	90
Известия АН СССР, серия геофизическая	6	54
Известия АН СССР, серия математическая	6	54
Известия АН СССР, серия физическая	6	72
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Коллоидный журнал	6	45
Математический сборник	6	108
Микробиология	6	72
Почвоведение	12	108
Прикладная математика и механика	6	72
Природа	12	84
Советское государство и право	8	120
Советская этнография	4	72
Успехи современной биологии	6	48
Успехи химии	8	64
Физиологический журнал им. И. М. Сеченова	6	72
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ		
Астрономия	12	91.20
Математика	12	91.20
Механика	12	91.20
Физика	12	240
Химия	24	360

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., ДОМ 23.